

# 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の作製とアクチュエータ特性評価に関する研究

著者	白須 圭一
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第16529号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61324">http://hdl.handle.net/10097/61324</a>

# 博士學位論文

配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の作製と  
アクチュエータ特性評価に関する研究

東北大学大学院環境科学研究科  
環境科学専攻  
地球システム・エネルギー学コース

白須 圭一

# 目次

<b>第 1 章 緒論</b>	<b>1</b>
参考文献	12
<b>第 2 章 配向 CNT/エポキシ複合材料の作製と機械的特性評価</b>	<b>19</b>
2.1 緒言	19
2.2 実験方法	
2.2.1 供試体	19
2.2.2 MWCNT/エポキシ複合材料の作製方法	22
2.2.3 特性評価法	22
2.3 実験結果	
2.3.1 MWCNTs の構造観察と機械的特性評価	26
2.3.2 複合材料の微視組織観察	32
2.3.3 複合材料の機械的特性評価	32
2.4 結言	39
参考文献	40
<b>第 3 章 配向 CNT/エポキシ複合材料の電氣的・熱的特性評価</b>	<b>43</b>
3.1 緒言	43
3.2 実験方法	
3.2.1 電気伝導特性評価法	43
3.2.2 熱膨張係数の測定方法	44
3.3 実験結果	
3.3.1 MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導特性評価	47
3.3.2 MWCNT/エポキシ複合材料の熱膨張係数評価	47
3.4 結言	54
参考文献	55
<b>第 4 章 熱アクチュエータの作製とアクチュエータ特性評価</b>	<b>57</b>
4.1 緒言	57
4.2 アクチュエータ材料の設計指針	

4.2.1	積層はりによるアクチュエータ材料の作製	57
4.2.2	積層はりの熱膨張による曲げ変形量と発生力の推定	58
4.3	実験方法	
4.3.1	複合材料と金属箔による積層材料の作製	63
4.3.2	特性評価法	63
4.4	実験結果	
4.4.1	アクチュエータの単一動作の評価	66
4.4.2	アクチュエータの発生力の推定	81
4.4.3	アクチュエータの周期動作の評価	82
4.4	結言	86
	参考文献	86
<b>第 5 章</b>	<b>アクチュエータ特性チャートに基づく性能評価</b>	<b>87</b>
5.1	緒言	87
5.2	既往の研究の総括	
5.2.1	CNT 複合材料による熱アクチュエータ	87
5.2.2	CNT 複合材料による電歪アクチュエータ	89
5.2.3	CNT 複合材料によるイオン性高分子アクチュエータ	91
5.3	アクチュエータ特性チャートの作成と性能評価	
5.3.1	熱アクチュエータの駆動速度と変位量に関する性能評価	94
5.3.2	CNT 複合材料アクチュエータの性能評価	97
5.3.3	アクチュエータの寸法最適化	103
5.4	結言	109
	参考文献	110
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>113</b>
<b>付録</b>	<b>熱アクチュエータにおける曲げ変形量の測定</b>	<b>119</b>
<b>謝辞</b>		<b>137</b>
<b>業績リスト</b>		<b>139</b>



# 第 1 章

## 緒論

カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes, 以降 CNTs と表記) は, 1991 年に飯島澄男によりカーボンのアーク放電によって生成された陰極堆積物中に初めて発見されたものである<sup>(1)</sup>. CNTs は図 1-1 に示すように, その構造によって単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotubes, 以降 SWCNTs と表記) ならびに多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotubes, 以降 MWCNTs と表記) の 2 種類に大別される. SWCNTs は 1 枚のグラフェンシートを円筒状に継ぎ目なく巻いた構造を有しており (図 1-1a), その先端は 5 員環が 6 個導入されることにより閉じていることが知られている<sup>(2)(3)</sup>. 直径は数 nm, 長さは数  $\mu\text{m}$  であり, 極めて大きなアスペクト比を有している. また, 隣接する SWCNTs は両間のファンデルワールス力に起因する相互作用により結束し, 数本から数百本の SWCNTs が軸方向に束になったバンドルを形成していることが知られている<sup>(3)</sup>. 一方, MWCNTs は図 1-1b に示されるように直径の異なる SWCNTs が同心円状に数層から数十層重なった構造を有している. その直径は数十 nm, 長さは数十から数百  $\mu\text{m}$  程度であり, 上述した SWCNTs と同様に大きなアスペクト比を有している. 1991 年に発見されて以来, CNTs は優れた力学<sup>(4)-(11)</sup>, 電気伝導<sup>(12)</sup>, 熱伝導特性<sup>(13)</sup>が報告されており, センサやアクチュエータへの応用が期待されている. アクチュエータの分野では, CNTs のバッキーペーパーを電極材に使用したアクチュエータ<sup>(14)</sup>, シリコン基板上に垂直配向した CNTs にシリコンを含浸させた複合材料を用いたマイクロアクチュエータ<sup>(15)</sup>, 1 本の CNT を用いたナノピンセット<sup>(16)</sup>等のアクチュエータ開発に関する研究が報告

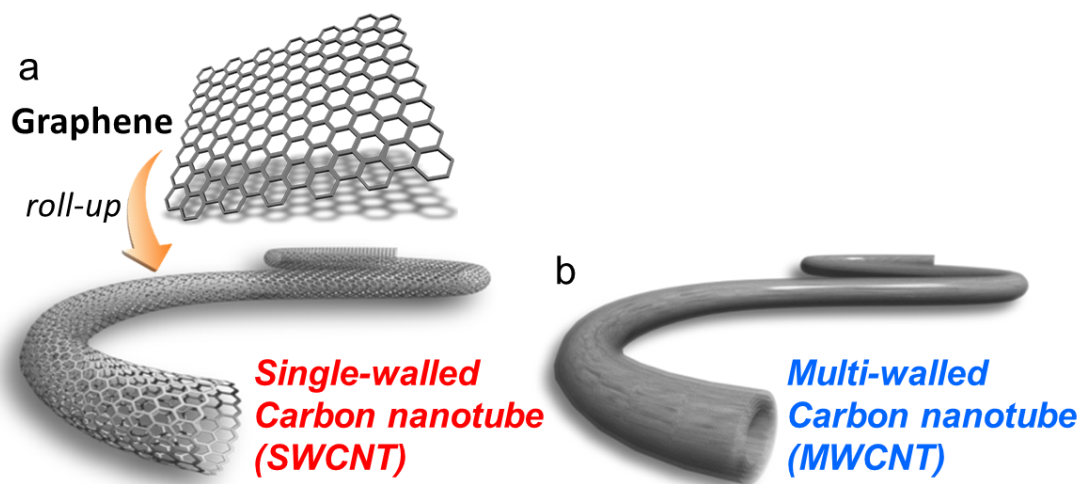


Fig. 1-1 Schematic illustration of (a) SWCNT and (b) MWCNT.

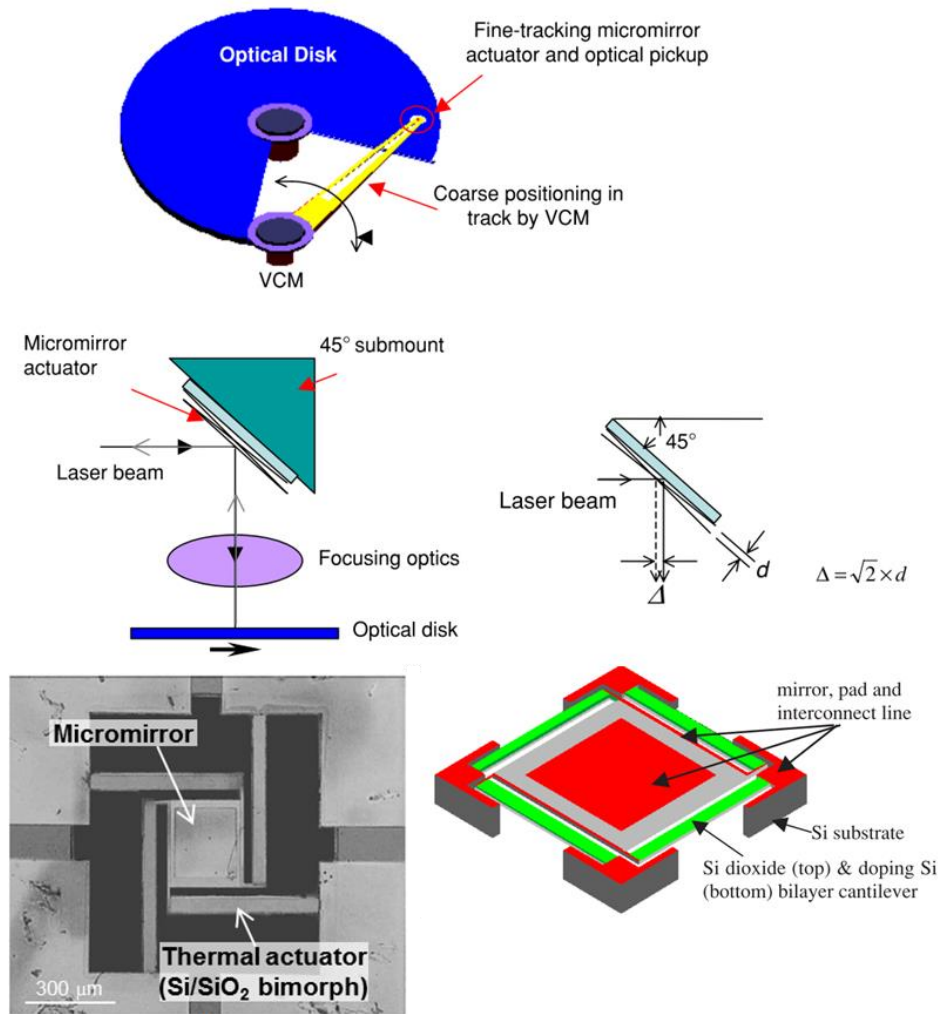


Fig. 1-2 Schematic and SEM image of optical data storage using an electro-thermal bimorph-based microactuator as a fine-tracking device<sup>(29)</sup>.

されており，マクロからナノスケールまで幅広い応用が期待されている．また，CNT には外部電場を印加すると軸方向ならびに半径方向に伸縮する電歪特性を有していることが報告されている<sup>(17)-(26)</sup>．これまでに，CNT の電圧の印加に伴う寸法変化が実験的に認められており<sup>(27)(28)</sup>，アクチュエータとして利用できる可能性を示している．しかしながら，印加電場が大きいことから，この電歪特性を活用したアクチュエータの開発には至っていない．

近年，半導体デバイスや微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems, 以降 MEMS と表記) 等のマイクロ・ナノスケールの機械システムが急速に発達し，これらの機械システムを作動させるためのナノ・マイクロスケールのアクチュエータ開発が行われている．例えば，図 1-2 に示すように光学ドライブの磁気ヘッド先端に用いられるマイクロミラーの

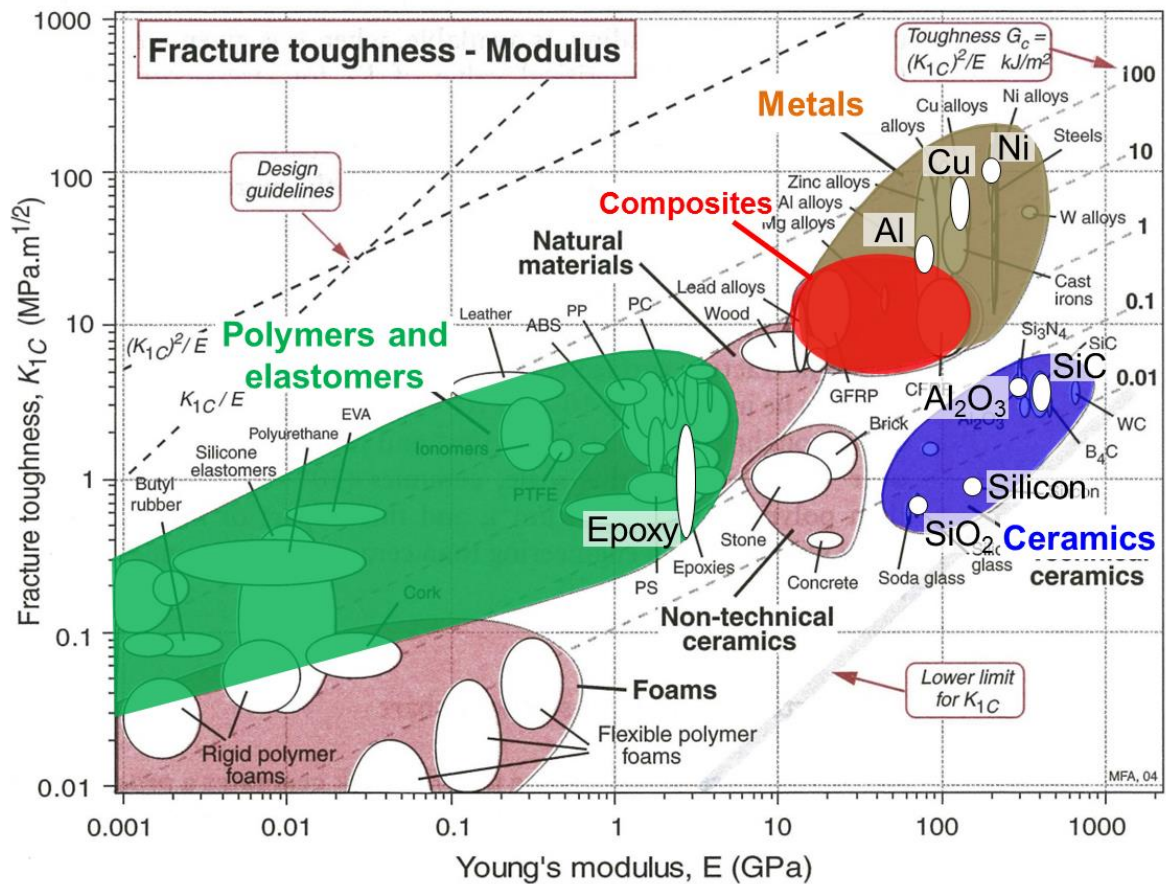


Fig. 1-3 Fracture toughness versus Young's modulus of various materials<sup>(31)</sup>.

位置制御に用いるアクチュエータとして、シリコンと  $\text{SiO}_2$  の積層材料によるマイクロ熱アクチュエータの適用が検討されている<sup>(29)</sup>。近年では、ポリマーMEMS と呼ばれる、高分子を用いた MEMS デバイスに関する研究が活発に行われており、従来のシリコンを用いたアクチュエータに比べて変位特性が大幅に向上したアクチュエータが開発されている<sup>(30)</sup>。

図 1-3 に種々の材料のヤング率と破壊靱性値との関係<sup>(31)</sup>を示す。従来マイクロデバイスで用いられているシリコンや  $\text{SiO}_2$  等のセラミックス材料は高い剛性を有していることから、アクチュエータが外部に対して大きな力を発揮することができる。しかしながら、低靱性に起因してアクチュエータの変位量は小さい。一方、高分子材料は柔軟性があり大きな変位が得られるものの、ヤング率が小さいために発生力が小さい。そこで、近年では高分子材料に比べて剛性が高く、セラミックスに比べて大きな変位が得られる高分子複合材料が注目されている。マイクロアクチュエータに複合材料を適用することを考えた場合、その寸法の小ささから、ガラス繊維や炭素繊維の活用は困難である。CNTs はその寸法の小ささと優れた機械的特性を有してい

ることから、複合材料のマイクロアクチュエータの応用に有用な材料であると考えられる。

CNT/高分子複合材料によるアクチュエータへの応用に関する研究は、現在はマクロスケールでの開発が主に行われており、イオン性高分子アクチュエータ、電圧アクチュエータならびに熱アクチュエータの3種類に大別することができる。イオン性高分子アクチュエータは、電圧を印加することにより高分子素材内のイオンが周囲の水などの分子を伴って素材内を移動し、その結果生じる素材の体積変化を利用したアクチュエータである<sup>(32)</sup>。近年、ロボットや人工筋肉用のアクチュエータとしてこの種のアクチュエータが注目されており、研究が積極的に進められている<sup>(32)</sup>。これまではアクチュエータの電極材に金属（主に金）が利用されていたが、高い電気伝導特性と有する CNTs を電極材に使用したアクチュエータが開発されている。Terasawa ら<sup>(33)</sup>は、電解質の役割を果たすイオン液体をフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体 (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 以降 PVdF(HFP) と表記) を用いてゲル化した電解質膜の両面に、CNT バッキーペーパーに PVdF(HFP) を含浸した電極膜を積層したイオン性高分子アクチュエータを作製している。著者らの作製したアクチュエータの寸法は、幅 1 mm, 長さ 10 mm, 厚さ 150–175  $\mu\text{m}$  であり、0.01 Hz の交流電圧（三角波）を  $\pm 2.0$  V 印加することで、 $\pm 2.6$  mm の曲げ変形が生じることを報告している。CNT 複合材料による電歪アクチュエータは、誘電性樹脂の誘電率を向上させることで、従来の電歪材料に比べて小さな印加電圧で駆動可能なアクチュエータである。Park ら<sup>(34)</sup>は、圧電性高分子である非晶質ポリイミドに SWCNTs を混合した複合材料を作製している。この複合材料は、厚み方向に電圧を印加したとき、ひずみが電圧の二乗に比例して増加する電歪効果を示す。電歪係数 ( $M_{33}$ ) は  $-3.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2 - -1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2$  に達し、電歪材料であるポリウレタンなどの電歪係数の 103–104 倍であり非常に大きいことから、耐熱性の良い圧電高分子として期待されている。また、Deshmukh ら<sup>(35)</sup>は、CNTs 未添加では電歪現象が認められない非極性のポリイミド樹脂に SWCNTs を混合した複合材料を作製している。SWCNTs を 1 vol.% 程度添加することで、複合材料の電気伝導特性ならびに誘電特性が向上することに加えて、5 V 程度の電圧を印加することで厚み方向の膨張変形あるいは曲げ変形を有するアクチュエータ材料の開発に成功している。これらの他にも、CNTs を用いたアクチュエータとして熱アクチュエータが挙げられる。CNTs の有する高い電気伝導特性を活用して、高分子材料に電気伝導特性を付与することが可能である。したがって、電流を印加した際に生じるジュール熱を利用することでアクチュエータへ応用することができる。この種のアクチュエータは、上述のように作動メカニズ

ムが単純であることから作製が容易であること、ならびにアクチュエータの電気抵抗を小さくすることができれば、小さな印加電圧で駆動可能であることが特徴である。Chen ら<sup>(36)</sup>はポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, 以降 PDMS と表記) に MWCNTs を添加した複合材料を作製している。複合材料の両端を銅電極で固定して電圧を印加することで複合材料が発熱し、試験片中央がアーチ状に変形するアクチュエータの作製を行っている。また、Chen ら<sup>(37)</sup>は PDMS 層と配向 MWCNT/PDMS 層の2層からなるアクチュエータ材料の開発を行っている。この種のアクチュエータは、熱膨張係数の異なる2種類の材料を接合したもので、電圧を印加すると両材料の熱膨張係数の差によって曲げ変形を生じる。著者らの作製したアクチュエータの寸法は、幅 6 mm, 長さ 30 mm, 複合材料層の厚さ 20  $\mu\text{m}$ , PDMS 層の厚さ 750  $\mu\text{m}$  であり、試験片に 40 V の電圧を印加して最大で 9.5 mm の曲げ変形量を生じることを報告している。このように、CNTs を用いたアクチュエータの開発は様々なメカニズムで検討されており、作製したアクチュエータの印加電圧と変位量の関係ならびに印加電圧の周波数特性について実験的に評価されている。図 1-4 はこれまでに報告されている片持はり構造の CNT アクチュエータにおける印加電圧の周波数と曲げ変形量のことをまとめたものである<sup>(33)-(46)</sup>。アクチュエータの寸法は文献によって異なるものの、1-15 mm 程度の曲げ変形を生じていることがわかる。しかしながら、既往の報告ではアクチュエータの変位量にのみ焦点が当てられており、どの程度の力が発生しているのかについてはほとんど評価されていない。

片持はり構造を有するアクチュエータの発生力とは、電圧の印加に伴い曲げ変形を生じる自由端を固定したときに、アクチュエータ先端に発生する力である。発生力は、同一寸法かつ同一の曲げ変形量である場合、構成材料のヤング率の増加に伴い大きくなる。したがって、アクチュエータの発生力を評価するためには、構成材料のヤング率に関する知見が必要となる。図 1-5 に既往の研究で報告されている MWCNT/高分子複合材料の引張強度およびヤング率の結果を記載する<sup>(47)-(55)</sup>。CNT/高分子複合材料の開発当初は、CNTs と樹脂を混合することで複合材料を作製していたため、CNTs は3次元に配向していた。したがって、図 1-5 の緑のシンボルで示すように、CNTs を添加することで複合材料の機械的特性は CNTs 未添加の樹脂に比べて増大しているものの<sup>(47)-(51)</sup>、飛躍的な向上には至っていなかった。上述の CNT 複合材料アクチュエータを構成している複合材料においても、CNTs は2次元あるいは3次元に配向しているため、CNTs を配合することによる複合材料のヤング率の大きな増大には至っていないと考えられる。

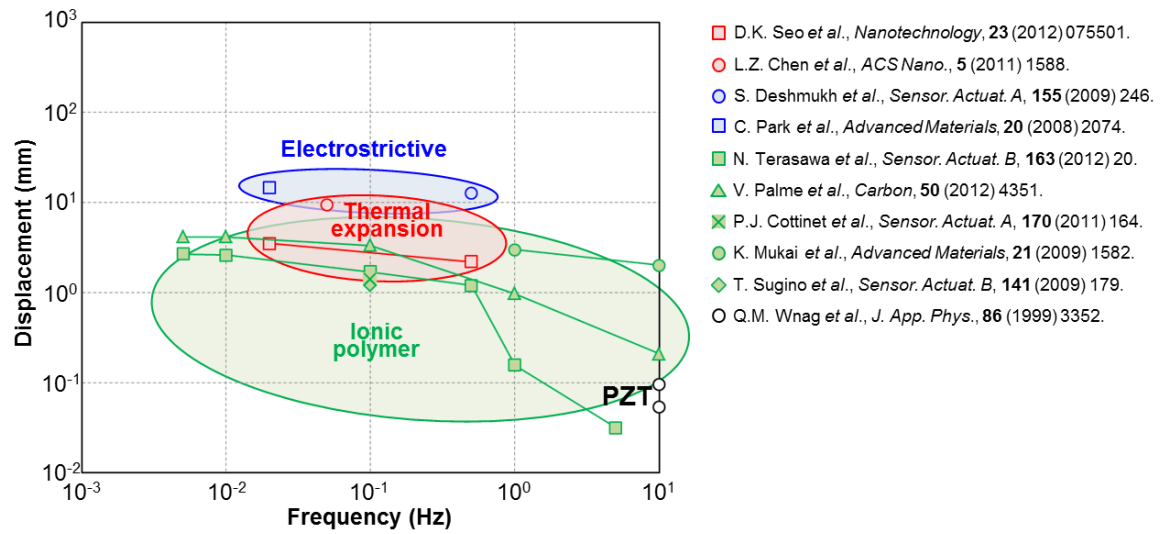


Fig. 1-4 Bending displacement of the CNT composite actuators versus frequency of applied voltage.

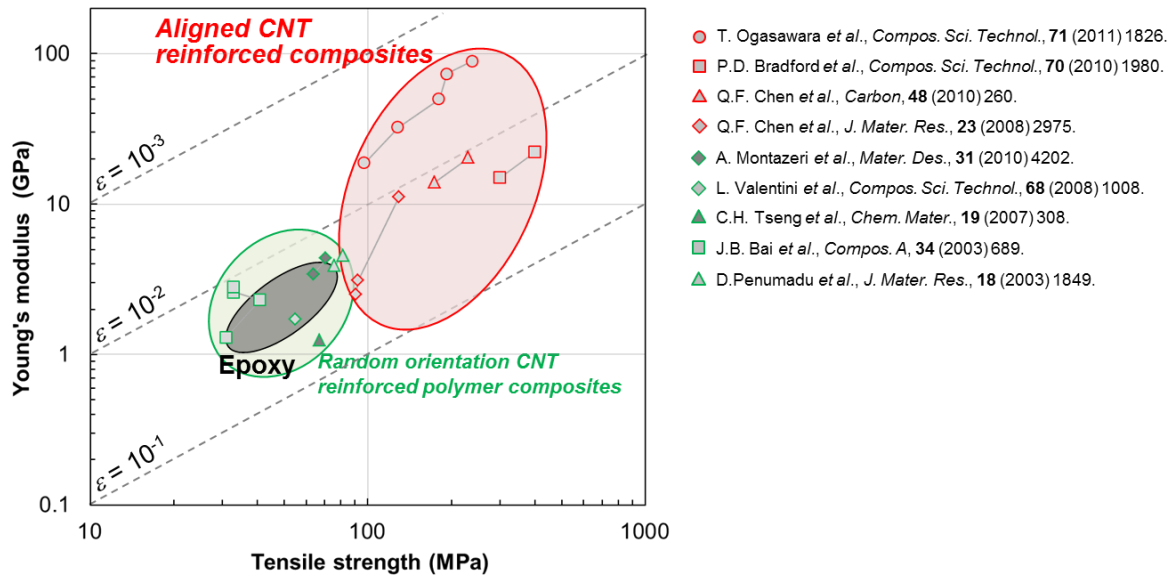


Fig. 1-5 Young's modulus versus tensile strength of the CNT composites.



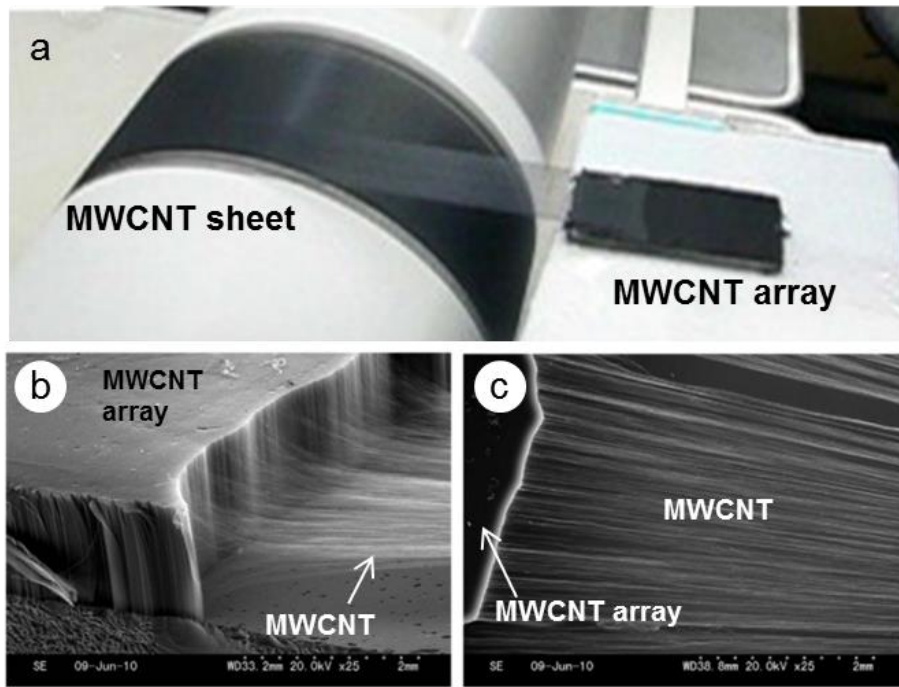


Fig. 1-6 (a) Optical and (b, c) SEM images of fabricating an aligned CNT sheet from a CNT array<sup>(56)</sup>.

近年、シリコン基板に垂直方向に合成した CNTs を水平方向に引出すことで、面内に一方方向に配向した CNT シート (配向 CNT シート) の作製技術が開発された<sup>(56)</sup>。図 1-6 に CNT アレイから CNT シートを作製する様子を示す。CNTs はシリコン基板上に高密度に垂直配向しており、CNT アレイの側面から CNTs をつまみ出すと CNTs が連続的に引出される様子が観察される。高密度な CNT アレイでは林立する CNT 間にファンデルワールス力が作用している。CNTs を CNT アレイの側面からつまんで水平に引き出すと、CNT が CNT アレイの上下端部から交互に引き裂かれるようにして束状になって水平方向に引き出されていく。このような CNT シートの作製技術が開発されたことで、CNT シートに樹脂を含浸した配向 CNT 複合材料が作製されるようになり、従来の CNT/高分子複合材料に比べて機械的特性を大きく向上させることが可能となった。図 1-5 に配向 CNT/高分子複合材料の機械的特性を赤のシンボルで示す。CNTs の配向性が制御可能になったことで、機械的特性の向上に成功していることがわかる。配向 CNT/エポキシ複合材料の機械的特性は、現状では炭素繊維強化複合材料 (Carbon fiber reinforced plastic, CFRP) のそれ (引張強度; 1.8–2.6 GPa, ヤング率; 130–200 GPa)<sup>(57)</sup>に比べて低いものの、引張強度で 150–450 MPa, ヤング率で 12–90 GPa であり<sup>(52)–(55)</sup>, 従来のランダム配向の複合材料に比べて 10 倍程度向上している。したがって、このような配向 CNT 複合材料をアクチュエータ材料へ適用することで、剛性の高いアクチュエータ材料を作製することができると考えられる。

Table 1-1 Collected data on the thermal expansion coefficient for the graphene, carbon fiber and CNTs.

Materials	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	Temperature (K)	Method	Ref.
Graphene (in-plane)	$-0.8 - 3.0 \times 10^{-6}$	250 – 1600	Theory	58
Graphene (in-plane)	$-3.0 \times 10^{-6}$	RT	Theory	59
Graphene (in-plane)	$-0.1 - 0.5 \times 10^{-6}$	High	Theory	59
Carbon fiber (axial)	$-9.1 \times 10^{-7}$	RT	Experimental	60
Carbon fiber (radial)	$8.0 - 12.6 \times 10^{-6}$	253 – 1273	Experimental	61
SWCNT bundle (radial)	$-2.5 \times 10^{-6}$	1300 – 1550	Experimental	62
SWCNT bundle (radial)	$-1.5 \times 10^{-6}$	300 – 950	Experimental	63
MWCNT (radial)	$0.7 - 1.8 \times 10^{-5}$	298 – 1273	Experimental	64
MWCNT (radial)	$1.6 - 2.6 \times 10^{-5}$	298 – 873	Experimental	65
MWCNT (radial)	$2.9 \times 10^{-5}$	220	Experimental	66
SWCNT (axial)	$-0.4 - 3.3 \times 10^{-6}$	250 – 1600	Theory	58
SWCNT (axial)	$-0.9 \times 10^{-6}$	RT	Theory	59
SWCNT (axial)	$2.5 \times 10^{-6}$	High	Theory	59

また、炭素材料は特異な熱的特性を有していることが知られている。表 1-1 は理論解析、分子動力学法によるシミュレーションならびに X 線回折法による実験で得られたグラフェンシート、炭素繊維ならびに CNTs の熱膨張係数を示している<sup>(58)-(66)</sup>。同図から、グラフェンシートの面内方向、炭素繊維ならびに CNTs の軸方向は負の熱膨張係数を有していることがわかる。固体の熱膨張はグリーンアイゼン理論によって理解されており、熱膨張係数はグリーンアイゼン定数に比例する、すなわち固体を加熱した際に熱膨張する場合は、グリーンアイゼン定数は正の値であり、熱収縮する場合は、同定数は負の値を示す。なお、グリーンアイゼン定数は、固体の体積変化に対するフォノン周波数の感度を表すパラメータである。Shelling ら<sup>(59)</sup>の解析によると、室温を含む低温度領域ではグラフェンシートにおけるグリーンアイゼン定数は負の値を示している。これは、面外横音響モード、すなわちグラファイトシートを構成している結晶格子の面外方向への振動に相当する。著者らは、グラフェンシートのフォノン分散関係に関しても解析を行っており、室温を含む低温度領域では、面外横音響モードが支配的であることを確認している。この面外への原子振動に起因して、面内の熱膨張係数が負の値を示すと考えられる。CNTs の軸方向の熱膨張係数に関しては、表 1-1



に示すように理論解析やシミュレーションにより SWCNTs の熱膨張係数の評価が行われている<sup>(58)(59)(67)-(69)</sup>。しかしながら、MWCNTs の軸方向における評価や実験による検証は未だ行われておらず、MWCNTs の軸方向の熱膨張係数においても知見を得る必要がある。

CNTs の軸方向の熱膨張係数は負の値を有しており、高分子材料に比べて小さいことから、高分子材料に CNTs を一方向に配合することで、CNTs の配向方向における複合材料の熱膨張係数を大幅に小さくすることができると考えられる。したがって、複合材料と熱膨張係数の大きな材料を組み合わせることで、両材料の熱膨張係数の差が大きくなり、大きな変位特性を有するアクチュエータを作製することができることに加えて、複合材料のヤング率を大きく向上させることができることから、アクチュエータの発生力を大きくすることができると考えられる。

以上の背景を基に、本論文では配向 MWCNTs の配合による複合材料の高剛性化と高出力特性を有するアクチュエータ材料の開発を主目的とし、変位特性と発生力の大きなアクチュエータ材料の作製を行う。本論文の構成は以下の 6 章から構成され、図 1-7 のように図示される。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景、位置づけならびに目的を述べる。

第 2 章ならびに第 3 章では、MWCNT/エポキシ複合材料の作製と機械的特性ならびに熱膨張係数の評価を行い、大きな変位特性と発生力を有するアクチュエータの設計指針を構築するために必要な複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の推定モデルの構築を行う。第 2 章では、MWCNT/エポキシ複合材料の高剛性化と、アクチュエータ材料設計のための複合材料のヤング率推定モデルを構築する。2.3.1 節「MWCNTs の構造観察と機械的特性評価」では、MWCNT の引張試験を行い、本研究で使用する MWCNTs の機械的特性評価を行う。2.3.2 節「複合材料の微視組織観察」では、一方向に配向した MWCNT シートを強化材に使用した配向 MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の破面ならびに表面の微視組織観察を行う。2.3.3 節「複合材料の機械的特性評価」では、前節で作製した複合材料の引張試験を行い、ヤング率ならびに引張強度の MWCNT 添加量依存性を評価することに加えて、複合則を用いて複合材料のヤング率推定モデルを構築する。

第 3 章では、第 2 章で作製した MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導率と熱膨張係数の測定に加えて、アクチュエータ材料設計のための複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築する。3.3.1 節「MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導特性評価」では、四端子法を用いて複合材料の電気伝導率の測定を行う。3.3.2 節「MWCNT/エポキシ複合材料の熱膨張係数評価」では、複合材料を加熱した際の長さの変化を測定することで、複合材料の熱膨張係数を実験的に評価する。ここで得られた知見に基づき、熱膨張係数の複合則を用いて複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築する。

第 4 章では、第 2 章ならびに第 3 章で得られた複合材料のヤング率推定モデルならびに熱膨張係数推定モデルを用いて大きな変位と発生力を発現させるためのアクチュエータ材料の設計指針を構築する。ここで得られた知見に基づき、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を用いた積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに周波数との関係の実験的評価と発生力の推定を行う。4.2 節「アクチュエータ材料の設計指針」では、本章で作製する複合材料と金属箔による積層材料の作製方法に関する概要を述べることに加えて、材料力学的計算による積層はりの熱膨張に伴う曲げ変形量と発生力の推定を行う。4.4.1 節「アクチュエータの単一動作の評価」では、配向 MWCNT/エポキシ複合材料と金属箔による積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、電圧の印加に伴う曲げ変形量の測定、ならびにここで得られた実験値と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の推定モデルを用いて算出した曲げ変形量の推定値との比較を行う。4.4.2 節「アクチュエータの発生力の推定」では、4.2 節で導出された発生力の算出式と前節の曲げ変形量の実験値を用いてアクチュエータに作用する発生力の算出を行う。4.4.3 節「アクチュエータの周期動作の評価」では、4.4.1 節で行う実験でアクチュエータに印加する最大電圧値において、印加電圧の周波数を変化させた際の曲げ変形量の測定を行う。

第 5 章では、これまでに報告されている CNT 複合材料アクチュエータについて総括するとともに、アクチュエータ特性チャートに基づき、第 4 章で作製したアクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能評価を行う。5.2 節「既往の研究の総括」では、これまでに報告されている CNT 複合材料によるアクチュエータの開発動向を熱アクチュエータ、電歪アクチュエータならびにイオン性高分子アクチュエータの 3 つの異なる駆動メカニズムに分類して総括する。5.3.1 節「熱アクチュエータの駆動速度と変位量

に関する性能評価」では，本研究で作製する熱アクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料による熱アクチュエータの駆動速度ならびに変位量に関する性能評価を行う．5.3.2 節「CNT 複合材料アクチュエータの性能評価」では，本研究で作製する熱アクチュエータと CNT 複合材料によるアクチュエータにおける曲げ変形量，発生力，ヤング率，仕事量ならびに仕事率（出力密度）に関する性能評価を行う．5.3.3 節「アクチュエータの寸法最適化」では，本研究で作製したアクチュエータの曲げ変形量の測定結果と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の実験結果に基づいて，アクチュエータの曲げ変形，発生力ならびに仕事量に及ぼすアクチュエータの長さ，複合材料層の厚さならびに金属箔層の厚さの影響を評価する．また，仕事量が最大となる寸法条件（アクチュエータの長さと複合材料の厚さとの関係ならびに金属箔の厚さと複合材料の厚さとの関係）について検討を行う．

第6章では，第2章から第5章までに得られた結果を要約するとともに，結果を総括し成果をまとめている．

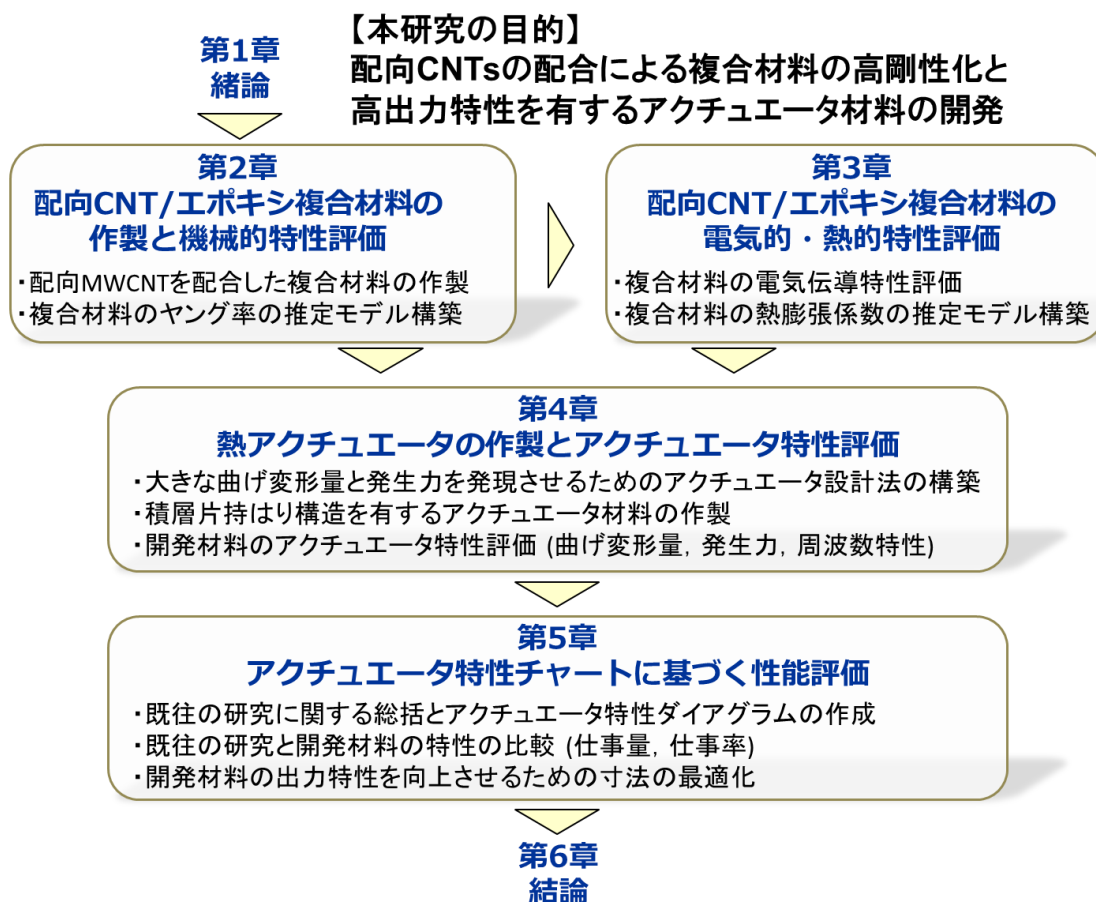


Fig. 1-7 Dissertation outline.

## 参考文献

- (1) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354** (1991) 56-58.
- (2) R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes, (Imperial College press, UK, 1998).
- (3) 斎藤理一郎, 篠原久典, カーボンナノチューブの基礎と応用, (培風館, 2004).
- (4) G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi and T. Hashida, Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **66** (2014) 219-226.
- (5) G. Yamamoto, J.W. Suk, J. An, R.D. Piner, T. Hashida, T. Takagi and R.S. Ruoff, The influence of nanoscale defects on the fracture of multi-walled carbon nanotubes under the tensile loading, *Diamond & Related Materials*, **19** (2010) 748-751.
- (6) B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S.Y. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz and H.D. Espinasa, Measurements of Near-ultimate Strength for Multiwalled Carbon Nanotubes and Irradiation-induced Crosslinking Improvements, *Nature Nanotechnology*, **3** (2008) 626-631.
- (7) A.H. Barber, I. Kaplan-Ashiri, S.R. Cohen, R. Tenne and H.D. Wagner, Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data, *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 2380-2384.
- (8) A.H. Barber, R. Andrews, L.S. Schadler, and H.D. Wagner, On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 203106.
- (9) M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly and R.S. Ruoff, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* **287** (2000) 637-640.
- (10) M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli and R.S. Ruoff, Tensile loading of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*, **84** (1999) 5552-5555.
- (11) J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham and L. Forró, Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, **11** (1999) 161-165.
- (12) T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi and T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, **382** (1996) 54-56.
- (13) R.S. Ruoff and D.C. Lorents, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES, *Carbon*, **33** (1995) 925-930.
- (14) L. Kong and W. Chen, Carbon Nanotube and Graphene-based Bioinspired Electrochemical

- Actuators, *Advanced Materials*, **26** (2014) 1025-1043.
- (15) D.N. Hutchison, N.B. Morrill, Q. Aten, B.W. Turner and B.D. Jensen, Carbon Nanotubes as a Framework for High-Aspect-Ratio MEMS Fabrication, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **19** (2010) 75-82.
- (16) P. Kim and C.M. Lieber, Nanotube Nanotweezers, *Science*, **286** (1999) 2148-2150.
- (17) B. Kan, J. Ding, N. Yuan, J. Wang, Z. Chen and X. Chen, Transverse electric field d-induced deformation of armchair single-walled carbon nanotube, *Nanoscale research letters*, **5** (2010) 1144-1149.
- (18) W.L. Hong and X.M. Guo, Deformation of metallic single-walled carbon nanotubes in electric field based on elastic theory, *Applied Mathematics and Mechanics*, **31** (2010) 271-278.
- (19) Y. Dai, W. Guo, Z. Zhang, B. Zhou, Chun Tang, Electric-field-induced deformation in boron nitride nanotubes, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** (2009) 085403.
- (20) Z. Wang, M. Devel, R. Langlet and B. Dulmet, Electrostatic deflections of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **75** (2007) 205414.
- (21) C. Li and T.W. Chou, Theoretical studies on the charge-induced failure of single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **45** (2007) 922-930.
- (22) I. Cabria C. Amovilli, M.J. Lopez, N.H. March and J.A. Alonso, Electrostrictive deformations in small carbon clusters, hydrocarbon molecules, and carbon nanotubes, *Physical Review A*, **74** (2006) 063201.
- (23) C. Tang, W. Guo and Y. Guo, Electrostrictive effect on electronic structures of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 243112.
- (24) C.Y. Li and T.W. Chou, Charge-induced strains in single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology*, **17** (2006) 4624-4628.
- (25) W. Guo and Y. Guo, Giant Axial Electrostrictive Deformation in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, **91** (2003) 115501.
- (26) Y. Guo and W. Guo, Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (2003) 805-811.
- (27) K. El-Hami and K. Matsushige, Electrostriction in single-walled carbon nanotubes, *Ultramicroscopy*, **105** (2005) 143-147.
- (28) S. Roth and R.H. Baughman, Actuators of individual carbon nanotubes, *Current Applied Physics*,

- 2 (2002) 311-314.
- (29) J.P. Yang, X.C. Deng and T.C. Chong, An electro-thermal bimorph-based microactuator for precise track-positioning of optical disk drives, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **15** (2005) 958-965.
- (30) 天谷諭, ダオベトズン, 杉山進, ホットエンボスおよび研磨加工による可動構造を接合積層した大変位ポリマーMEMS の製作プロセス開発, エレクトロニクス実装学会誌, **14** (2011) 507-512.
- (31) M.F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. (Butterworth-Heinemann Publishing, US, 2005).
- (32) 鈴森康一, アクチュエータ工学入門, (講談社, 2014).
- (33) N. Terasawa, N. Ono, K. Mukai, T. Koga, N. Higashi and K. Asaka, High performance polymer actuators based on multi-walled carbon nanotubes that surpass the performance of those containing single-walled carbon nanotubes Effects of ionic liquid and composition, *Sensors and Actuators B*, **163** (2012) 20-28.
- (34) C. Park, J.H. Kang, J.S. Harrison, R.C. Costen and S.E. Lowther, Actuating Single Wall Carbon Nanotube–Polymer Composites: Intrinsic Unimorphs, *Advanced Materials*, **20** (2008) 2074-2079.
- (35) S. Deshmukh and Z. Ounaies, Single walled carbon nanotube (SWNT)–polyimide nanocomposites as electrostrictive materials, *Sensors and Actuators A*, **155** (2009) 246-252.
- (36) L.Z. Chen, C.H. Liu, C.H. Hu and S.S. Fan, Electrothermal actuation based on carbon nanotube network in silicone elastomer, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 263104.
- (37) L.Z. Chen, C.H. Liu, K. Liu, C.Z. Meng, C.H. Hu, J.P. Wang and S.S. Fan, Easy-Operable Bending Actuator Based on Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composites, *ACS Nano*, **5** (2011) 1588-1593.
- (38) D.K. Seo, T.J. Kang, D.W. Kim and Y.H. Kim, Twistable and bendable actuator: a CNT/polymer sandwich structure driven by thermal gradient, *Nanotechnology*, **23** (2012) 075501.
- (39) Y. Hu, G.F. Wang, X.M. Tao and W. Chen, Low-Voltage-Driven Sustainable Weightlifting Actuator Based on Polymer–Nanotube Composite, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212** (2011) 1671-1676.
- (40) A.T. Sellinger, D.H. Wang, L.S. Tan and R.A. Vaia, Electrothermal polymer nanocomposite actuators, *Advanced Materials*, **22** (2010) 3430-3435.

- (41) Y. Hu, W. Chen, L.H. Lu, J.H. Liu and C.R. Chang, Electromechanical actuation with controllable motion based on a single-walled carbon nanotube and natural biopolymer composite, *ACS Nano*, **4** (2010) 3498-3502.
- (42) K. Mukai, K. Asaka, T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, N. Terasawa, D.N. Futaba, K. Hata, T. Fukushima and T. Aida, Highly Conductive Sheets from Millimeter-Long Single-Walled Carbon Nanotubes and Ionic Liquids: Application to Fast-Moving, Low-Voltage Electromechanical Actuators Operable in Air, *Advanced Materials*, **21** (2009) 1582-1585.
- (43) T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives, *Sensors and Actuators B*, **141** (2009) 179-186.
- (44) V. Palme, J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Janes, E. Lust and A. Aabloo, Impact of carbon nanotube additives on carbide-derived carbon-based electroactive polymer actuators, *Carbon*, **50** (2012) 4351-4358.
- (45) P.J. Cottinet, C. Souders, D. Labrador, S. Porter, Z. Ling, B. Wang and C. Zhang, Nonlinear strain–electric field relationship of carbon nanotube buckypaperNafion actuators, *Sensors and Actuators A*, **170** (2011) 164-171.
- (46) Q.M. Wnag, Q. Zhang, B. Xu, R. Liu and L.E. Cross, Nonlinear piezoelectric behavior of ceramic bending mode actuators under strong electric fields, *Journal of Applied Physics*, **86** (1999) 3352-3360.
- (47) A. Montazeri, J. Javadpour, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi and A. Mohajeri, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials and Design*, **31** (2010) 4202-4208.
- (48) L. Valentini, D. Puglia, F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese and J.M. Kenny, Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix, *Composites Science and Technology*, **68** (2008) 1008-1014.
- (49) C.H. Tseng, C.C. Wang and C.Y. Chen, Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites, *Chemistry of Materials*, **19** (2007) 308-315.
- (50) J.B. Bai and A. Allaoui, Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34** (2003)

- 689-694.
- (51) D. Penumadu, A. Dutta, G.M. Pharr and B. Files, Mechanical properties of blended single-wall carbon nanotube composites, *Journal of Materials Research*, **18** (2003) 1849-1853.
  - (52) T. Ogasawara, S.Y. Moon, Y. Inoue and Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology*, **71** (2011) 1826-1833.
  - (53) P.D. Bradford, X. Wang, H. Zhao, J.P. Maria, Q. Jia and Y.T. Zhu, A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1980-1985.
  - (54) Q.F. Chen, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding, *Carbon*, **48** (2010) 260-266.
  - (55) Q.F. Chen, J.P. Wang, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *Journal of Materials Research*, **23** (2008) 2975-2983.
  - (56) Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Miura and K. Naito, Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, *Carbon*, **49** (2011) 2437-2443.
  - (57) Q.F. Cheng, J.W. Bao, J.G. Park, Z.Y. Liang, C. Zhang and B. Wang, High Mechanical Performance Composite Conductor: Multi-Walled Carbon Nanotube Sheet/Bismaleimide Nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, **19** (2009) 3219-3225.
  - (58) H. Jiang, B. Liu, Y. Huang and K.C. Hwang, Thermal Expansion of Single Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Engineering Materials and Technology*, **126** (2004) 265-270.
  - (59) P.K. Shelling and P. Keblinski, Thermal expansion of carbon structures, *Physical Review B*, **68** (2003) 035425.
  - (60) O. Pirgon, G.H. Wostenholm and B. Yates, Thermal expansion at elevated temperatures IV. Carbon-fibre composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **6** (1973) 309-321.
  - (61) 斉藤保, 野村真三, 今井久, 炭素繊維の径方向熱膨張係数の測定, *炭素*, **146** (1991) 22-26.
  - (62) Y. Yoshida, High-temperature shrinkage of single-walled carbon nanotube bundles up to 1600 K, *Journal of Applied Physics*, **87** (2000) 3338-3341.



- (63) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu, Thermal Expansion of Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT) bundles: X-ray diffraction studies, *Physical Review B*, **64** (2001) 241402.
- (64) F.Y. Wu and H.M. Cheng, Structure and Thermal Expansion of Multi-Walled Carbon Nanotubes before and after High Temperature Treatment, *Journal of Applied Physics*, **38** (2005) 4302-4307.
- (65) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima and H. Suematsu, Multiwalled Carbon Nanotubes Grown in Hydrogen Atmosphere: An X-ray Diffraction Study, *Physical Review B*, **64** (2001) 073105.
- (66) S. Bandow, Radial Thermal Expansion of Purified Multiwall Carbon Nanotubes Measured by X-ray Diffraction, *Japanese Journal of Applied Physics*, **36** (1997) 1403-1405.
- (67) N.R. Raravikar, P. Keblinski, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, L.S. Schadler, and P.M. Ajayan Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **66** (2002) 235424.
- (68) Y.K. Kwon, S. Berber and D. Tomanek, Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes, *Physical Review Letters*, **92** (2004) 015901.
- (69) C. Li and T.W. Chou, Axial and radial thermal expansions of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **71** (2005) 235414.



## 第 2 章

# 配向 MWCNT/エポキシ複合材料の作製と機械的特性評価

### 2.1 緒言

アクチュエータの発生力は、構成材料のヤング率を増大させることで大きくすることが可能であり、CNTs を配合した複合材料のアクチュエータにおいては複合材料のヤング率を増大させる必要がある。近年、シリコン基板に垂直方向に合成した CNTs を水平方向に引出すことで、面内に一方向に配向した CNT シート (配向 CNT シート) の作製技術が開発された<sup>(1)</sup>。これまでに、配向 CNT シートを配合したエポキシ複合材料を作製することで、従来の CNTs と母材を混合して作製した複合材料<sup>(2)-(6)</sup>に比べてヤング率や引張強度が大幅に向上することが報告されている<sup>(7)-(10)</sup>。また、アクチュエータの変位特性や発生力は構成材料のヤング率に依存するパラメータであることから、変位特性ならびに発生力を設計するためには、複合材料のヤング率を推定することが必要である。本章では、CNT/高分子複合材料の高剛性化と、アクチュエータ材料設計のための複合材料のヤング率推定モデルを構築することを主目的とする。一方向に配向した MWCNTs シートを強化材に使用した配向 MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の機械的特性評価と走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, 以降 SEM と表記) ならびに透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, 以降 TEM と表記) を用いた微視組織観察を行った。MWCNTs のヤング率ならびに引張強度は、SEM 観察下で引張試験を行うことで評価した。また、MWCNTs のヤング率と配向性を考慮することで、複合材料のヤング率推定モデルを構築した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 供試体

本研究では、熱化学気相成長法 (Thermal chemical vapor deposition method, 熱 CVD 法) を用いてシリコン基板上に垂直に合成した MWCNT アレイ<sup>(1)</sup>を複合材料作製の出発原料に使用した。図 2-1 に熱 CVD 装置の模式図を示す。幅 20 mm、長さ 40–50 mm のシリコン基板と粉末状の塩化鉄(II) (高純度化学研究所、純度 99.9%) を石英管に設置した。なお、塩化鉄(II) は触媒として使用した。MWCNTs の合成は、アセチレンとアセトンの混合ガスの雰囲気中で 820°C ならびに 400 Pa (3 Torr) の条件で行い、所定の条件を 7 分間保持した。

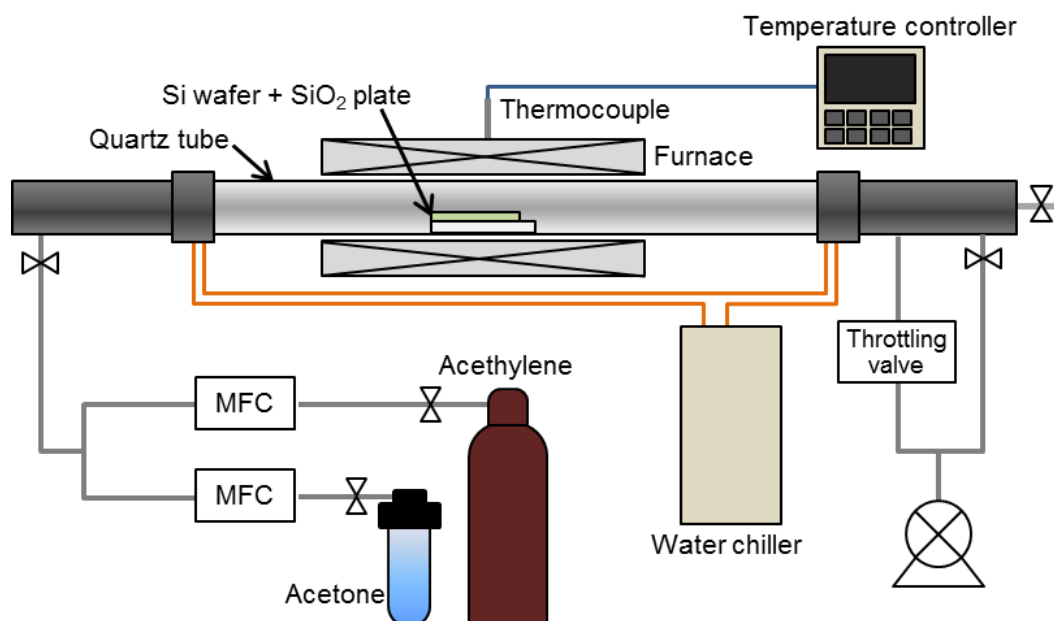


Fig. 2-1 Schematic illustration of thermal chemical vapor deposition apparatus.

図 2-2 に MWCNT シートの巻取り装置の外観図を示す。MWCNT シートは、MWCNT アレイの端部から MWCNTs を引出し、巻取り装置に取り付けられた平板を回転させて巻取ることによって作製した。MWCNT シートの巻取り回数を変えることで MWCNT/エポキシ複合材料に含まれる MWCNTs の体積含有率を制御した。本研究で使用した MWCNT シートの巻取り数は 50, 90, 100, 200 ならびに 214 回である。MWCNT アレイと MWCNT シートの SEM 像ならびに MWCNTs の TEM 像を図 2-3 に示す。MWCNT アレイの SEM 像ならびに MWCNTs の TEM 像を用いて測定した MWCNTs の長さならびに直径は  $600\ \mu\text{m}$  以上ならびに  $39 \pm 9\ \text{nm}$  であった。

複合材料の母材には、剥離紙に接着した未硬化エポキシ樹脂フィルム（有沢製作所株式会社）を使用した。エポキシ樹脂フィルムはビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂ならびにアミン系硬化剤で構成されている。面密度は  $30\ \text{g/m}^2$  であり、ガラス転移点  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  である。

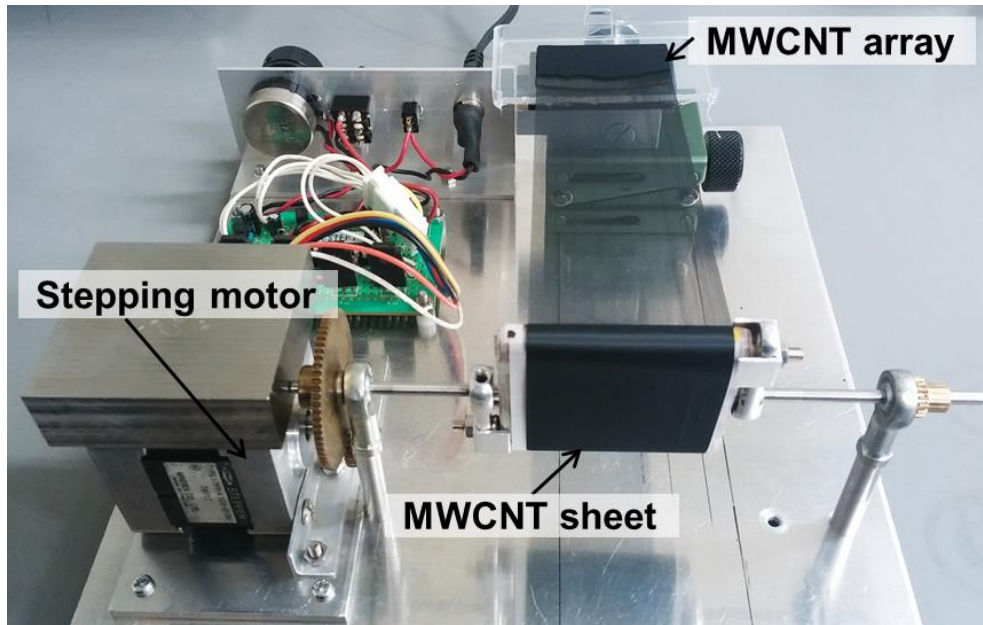


Fig. 2-2 Overview of the process of an aligned MWCNT sheet by winding MWCNT array.

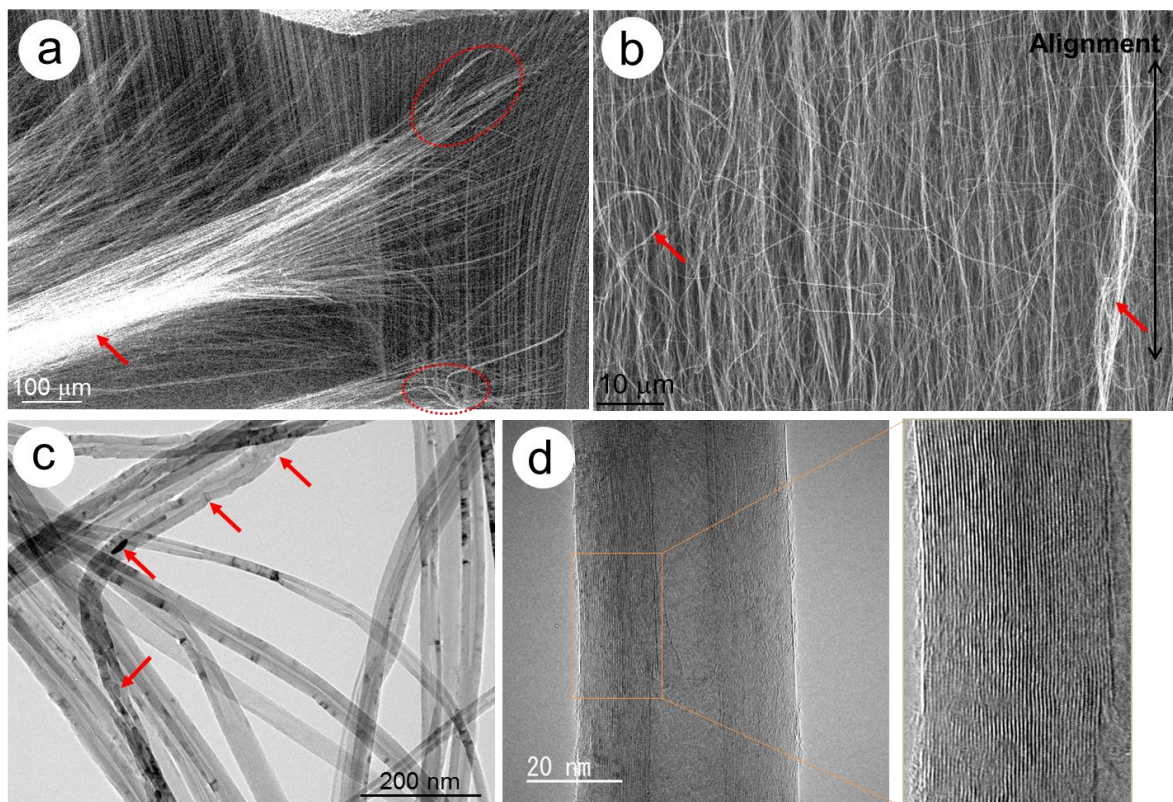


Fig. 2-3 SEM and TEM images of MWCNTs used in this study. (a) Transformation from a vertical array to a horizontal sheet. (b) Horizontally aligned MWCNT sheet. (c, d) Low and high-magnification TEM images of MWCNTs.

### 2.2.2 MWCNT/エポキシ複合材料の作製方法

MWCNT/エポキシ複合材料の作製過程を表す写真を図 2-4 に示す．上述の未硬化エポキシ樹脂フィルムと MWCNT シートを PTFE 板上に重ね合わせて熱プレス機にて加熱することで MWCNT シートにエポキシ樹脂を含浸させることでプリプレグを作製した (図 2-4a)．このときの加熱温度は 90°C であり，所定の温度にて 3 分間保持した．得られたプリプレグから剥離紙を剥がし，熱プレス機を用いて 130°C，約 1 MPa の条件で 90 分間加熱してエポキシ樹脂を硬化させることで複合材料を作製した (図 2-4b)．本研究で作製した複合材料は，幅 20 mm，長さ 40–50 mm ならびに厚さ 25–35  $\mu\text{m}$  のフィルム状である．

### 2.2.3 特性評価法

複合材料のヤング率ならびに引張強度は引張試験法を用いて評価した．図 2-5 に引張試験に用いた短冊状試験片ならびに引張試験の試験主要部写真を示す．引張試験に供した複合材料の寸法は，幅 2.0–3.0 mm，長さ 40–50 mm，厚さ約 30  $\mu\text{m}$  であり，MWCNTs は短冊状試験片の長手方向に配向している．つかみ部にはアルミニウム合金板を使用し，試験片の両端部にエポキシ系接着剤を用いて接着した．ゲージ長さは 20 mm とした．荷重の負荷は万能試験機 (INSTRON, 5565 型) を用いて行い，クロスヘッド速度は 0.2 mm/min とした．試験環境は，室温および大気下である．変位の測定にはレーザー寸法測定器 (KEYENCE, LS7600) を使用した．試験片のゲージ内に標点となるマーカを貼付けることで変位の測定を行った．標点間距離は約 17 mm である．一つの作製条件につき 3–5 個の試験片を評価した．引張試験による複合材料の引張強度  $\sigma_c$  ならびに破断ひずみ  $\varepsilon_c$  は式 2-1 ならびに式 2-2 で与えられる．

$$\sigma_c = \frac{F}{wt} \quad (2-1)$$

$$\varepsilon_c = \frac{L - L_0}{L} \quad (2-2)$$

ここで， $F$  は最大荷重， $w$  は試験片の幅， $t$  は試験片の厚さ， $L$  は試験片破断時の標点間距離ならびに  $L_0$  は試験開始時の標点間距離である．複合材料のヤング率は応力ひずみ線図の傾きから算出している．なお，ヤング率の算出は引張ひずみが 0.2% から破断ひずみまでの弾性変形を生じている領域で行った．

複合材料の破面の微視組織観察は，SEM を用いて行った．また，複合材料の内部構造は，



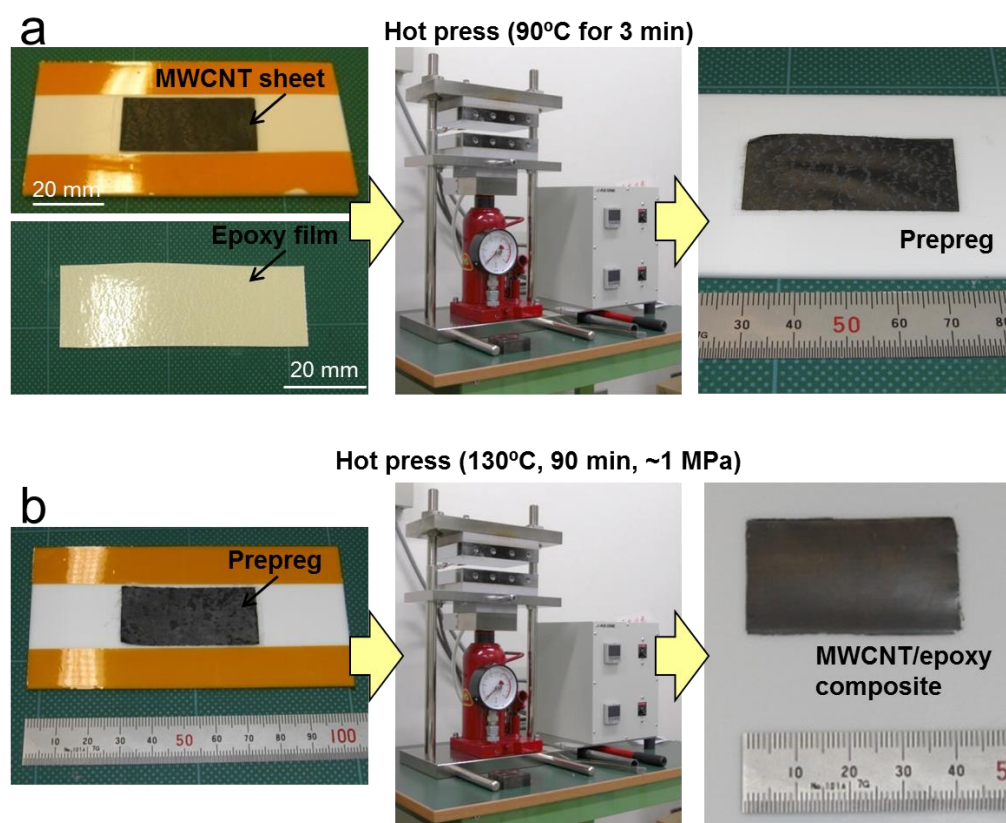


Fig. 2-4 Photographs showing the processing of the (a) aligned MWCNT/epoxy prepreg and (b) aligned MWCNT/epoxy composite.

収束イオンビーム法 (Focused ion beam ; 以降 FIB と表記, Hitachi, FB2200) を用いて複合材料に薄片加工を施した後に TEM (JEOL, JEM-2100F) を用いて観察した. 図 2-6 に FIB を用いた複合材料の薄片加工工程を示す走査型イオン顕微鏡像ならびに模式図を示す. イオンビームの加速電圧は 40 kV とした. はじめに, 観察領域の損傷を抑えるために試験片の側面から厚さ方向に 1  $\mu\text{m}$ , 長手方向に 20  $\mu\text{m}$  の領域にタングステンを蒸着して保護膜を形成した. その後, 直径 150  $\mu\text{m}$  のアパーチャを用いて複合材料に粗加工を施した (図 2-6a, Step 1). 厚さ 5  $\mu\text{m}$ , 幅 24  $\mu\text{m}$ , 奥行き 4  $\mu\text{m}$  まで切削した後, 直径 80  $\mu\text{m}$  のアパーチャを用いて試験片を厚さ 1  $\mu\text{m}$  程度まで中加工を施した (図 2-6b, Step 2). さらに, 直径 30  $\mu\text{m}$  のアパーチャを用いて厚さ 300 nm 以下, 幅 20  $\mu\text{m}$ , 奥行き 4  $\mu\text{m}$  まで精密加工を施した (図 2-6c, Step 3).

MWCNTs の引張試験は, 図 2-7a に示す XY 軸ステージと Z 軸ステージを備えたマニピュレータ<sup>(1)</sup>を用いて SEM (JEOL JSM-6610) 観察下において行った. MWCNTs の引張試験の試験主要部写真ならびに引張試験の過程を示す SEM 像を図 2-7 に示す. バネ定数の異なる 2 種類のシリコン製の片持ちはり (PPP-ZEILR, nominal force constant 1.6 N/m; NANOSENSORS,

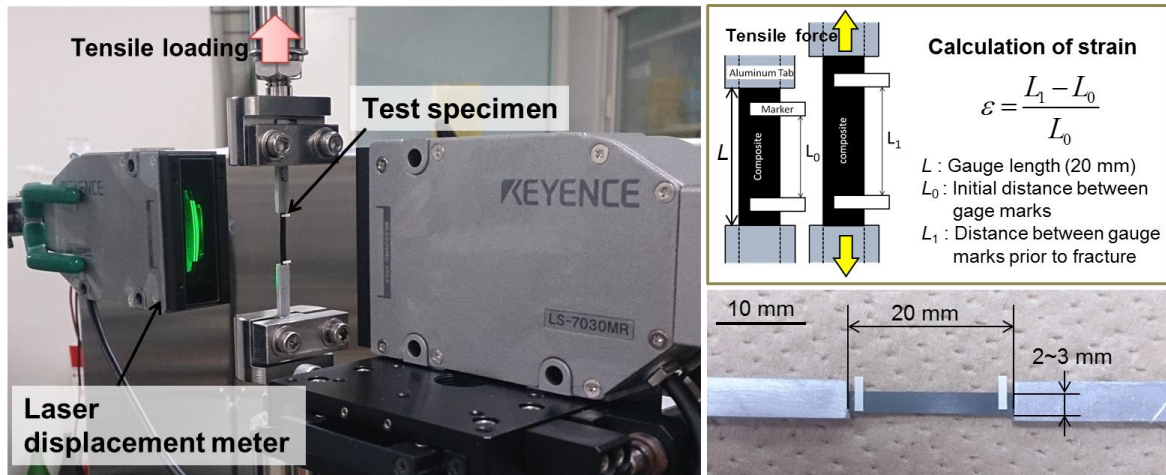


Fig. 2-5 Photographs showing the tensile test apparatus and specimen for the tensile test.

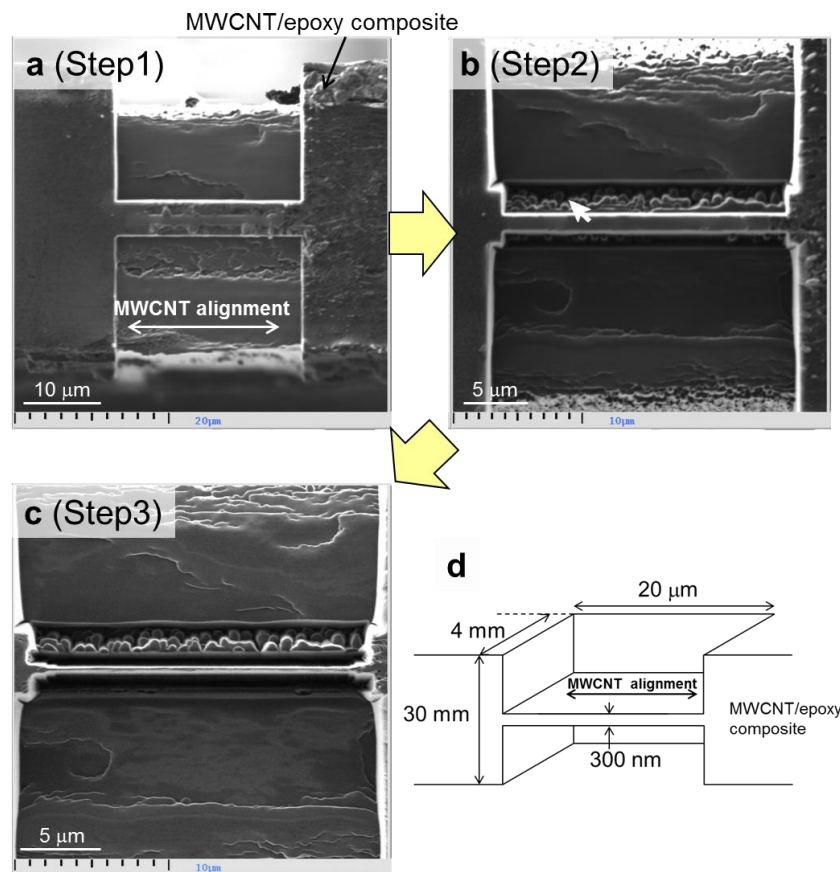


Fig. 2-6 (a–c) Scanning ion microscope images and (d) schematic illustration of FIB-milled composite specimen used for TEM observation.



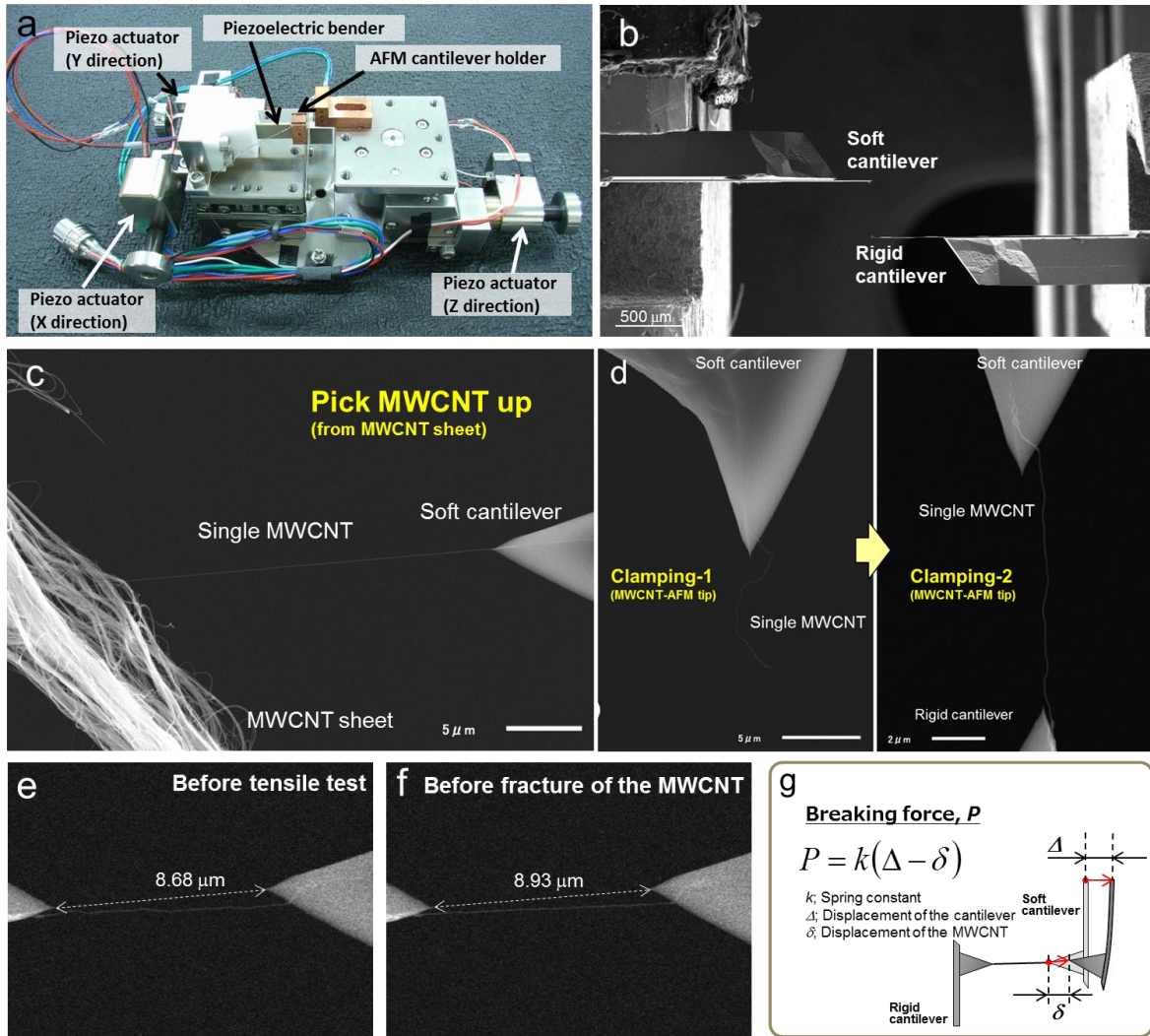


Fig. 2-7 (a, b) Nanomanipulator system used for tensile tests of individual MWCNTs. (c–f) A series of SEM images of the tensile test of individual MWCNTs. (g) Schematic of cantilever displacement during the tensile test.

PPP-NCL, nominal force constant 72 N/m; NANOSENSORS) をそれぞれ XY 軸ステージならびに Z 軸ステージに固定した (図 2-7b). MWCNT シートをピンセットで引き裂くことで、シートの破断面から突出した MWCNT を引抜くことができる (図 2-7c). MWCNT シートから引抜いた 1 本の MWCNT を電子線蒸着法 (Electron beam induced deposition, 以降, EBID と表記) により片持ちはりに固定し, 反対側の片持ちはりと MWCNT を同様の方法で固定した (図 2-7d). なお, EBID 法による MWCNT の固定は, 片持ちはりと MWCNT の固定箇所に電子線の焦点を当てることで, 試料近傍に設置した炭化水素 (n-ドコサン, Alfa Aesar, 純度 99%) より炭素質材料が堆積されることによって可能となっている<sup>(12)</sup>. また, 片持ちはりは荷重検出器としての役割を有しており, 単軸引張試験を行う前に片持ちはりのばね定数を SEM 内で測定し

ている。片持ちはりの校正は、Sader らによって報告されている共振法を用いて行った<sup>(13)</sup>。長方形の片持ちはりを仮定した場合の片持ちはりのばね定数  $k$  は式 2-3 によって与えられる。

$$k = M_e \rho_c b h L \omega_{vac}^2 \quad (2-3)$$

ここで、 $\omega_{vac}$  は真空中における片持ちはりの共振周波数、 $h$ 、 $b$  および  $L$  はそれぞれ片持ちはりの厚み、幅および長さ、 $\rho_c$  は片持ちはりの密度 ( $= 2.33 \text{ Mg/m}^3$ )、 $M_e$  は正規化有効質量 ( $= 0.2427$ ) である<sup>(14)</sup>。本実験で使用した片持ちはりの  $\omega_{vac}$ 、 $h$ 、 $b$  および  $L$  を SEM を用いて測定し、これらの測定値を用いて  $k$  を算出した。なお、 $h$ 、 $b$  および  $L$  は SEM 像のピクセル数から算出した。MWCNT の伸びは、SEM 像を用いて 2 本の片持ちはりの先端の距離を求めることで算出した (図 2-7e, 2-7f)。また、荷重は片持ちはりの移動距離とフック則を用いて算出した (図 2-7g)。片持ちはり先端に負荷された荷重  $P$  と変位の関係は式 2-4 で表される。

$$P = k(\Delta - \delta) \quad (2-4)$$

ここで、 $\Delta$  は片持ちはりの移動距離、 $\delta$  は MWCNT の伸びである。単軸引張試験では、約 100 nm/s の変位速度で片持ちはりに変位を与えることで MWCNT に引張荷重を負荷した。また、破断強度は、破断荷重から MWCNT の全断面積を除いた公称破断強度を算出した。公称破断強度は式 2-5 で与えられる。

$$\sigma_f = \frac{F}{\pi(r_{OD}/2)^2} \quad (2-5)$$

ここで、 $\sigma_f$  は公称破断強度、 $F$  は単軸引張試験で求めた破断荷重、 $r_{OD}$  は MWCNT の外径である。MWCNT の外径は、引張試験後の片持ちはりの先端に固定された破断後の MWCNT を TEM (Hitachi, HF-2000) を用いて観察することで求めた。引張試験に供した MWCNT の本数は 6 本である。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 MWCNTs の構造観察と機械的特性評価

図 2-3a ならびに図 2-3b にそれぞれ MWCNT アレイならびに MWCNT シートの SEM 像を示す。本研究で合成した MWCNTs はシリコン基板上に高密度に垂直配向しており、MWCNT アレイの側面から MWCNTs をつまみ出すと MWCNTs が連続的に引出される様子が観察される (図 2-3a)。大局的には 1 本の MWCNT あるいは数本の MWCNT がバンドルを形成した状態で引出されている様子が観察されるものの、多数の MWCNTs がバンドルを形成した MWCNTs (図中の矢印) や、くの字形の状態のまま引出される MWCNTs (図中の赤丸) も多く

観察された。MWCNT アレイから巻取った MWCNTs は、MWCNT シートの長手方向に概ね配向しているものの、多くの MWCNTs はうねりを有しており、加えて配向が乱れた MWCNTs や互いに絡み合っている MWCNTs も観察される (図 2-3b)。配向性の乱れや MWCNT 同士の絡み合いは、上述のように MWCNTs を引出す過程で MWCNTs のバンドルや、くの字形の状態で引出されることから、MWCNT アレイから MWCNT シートを作製する工程で形成されているものと考えられる。図 2-3c ならびに 2-3d に本研究で合成した MWCNTs の TEM 像を示す。MWCNT の構造は、炭素六角網面の繊維軸に沿う配向の程度と繊維断面での配列によって特徴付けることができる。本研究で合成した MWCNTs は、長く平坦な炭素六角網面が繊維軸に対して平行に配列しており、良好な結晶性を有していることが観察される。しかしながら、合成の際に使用した鉄触媒が MWCNT の中空部に存在していることに加えて、炭素六角網面が繊維軸に対して平行ではなく曲がった構造などの欠陥が一部含まれていることが観察されている。上述の SEM 観察において MWCNTs に認められたうねりは、炭素六角網面の屈曲に起因していると考えられる。

次に、1 本の MWCNT の機械的特性を評価する目的で引張実験を行った。図 2-8 に引張試験により得られた MWCNT の破断前後の SEM 像ならびに TEM 像を示す。17.9  $\mu\text{m}$  程度の長さを有する MWCNT を 2 本の片持ちはりの間に EBID 法を用いて固定した後に (図 2-8a)、片持ちはりに変位を与えることで MWCNT に引張荷重を負荷した。破断後の SEM 像ならびに TEM 像からは (図 2-8b–2-8e)、MWCNT を構成する全ての層で破断が生じたことが観察される。表 2-1 に単軸引張試験を行った MWCNTs の外径 (OD)、破断荷重 ( $F$ )、破断ひずみ ( $\epsilon$ )、公称破断強度 ( $\sigma_f^{\text{app}}$ ) ならびに公称ヤング率 ( $E_f^{\text{app}}$ ) を示す。本研究で引張試験に供した MWCNTs の公称破断強度ならびに公称ヤング率はそれぞれ  $6.6 \pm 2.5 \text{ GPa}$  ならびに  $270 \pm 120 \text{ GPa}$  であった。また、いずれの特性においてもゲージ長さならびに MWCNT の外径との相関性は認められなかった。

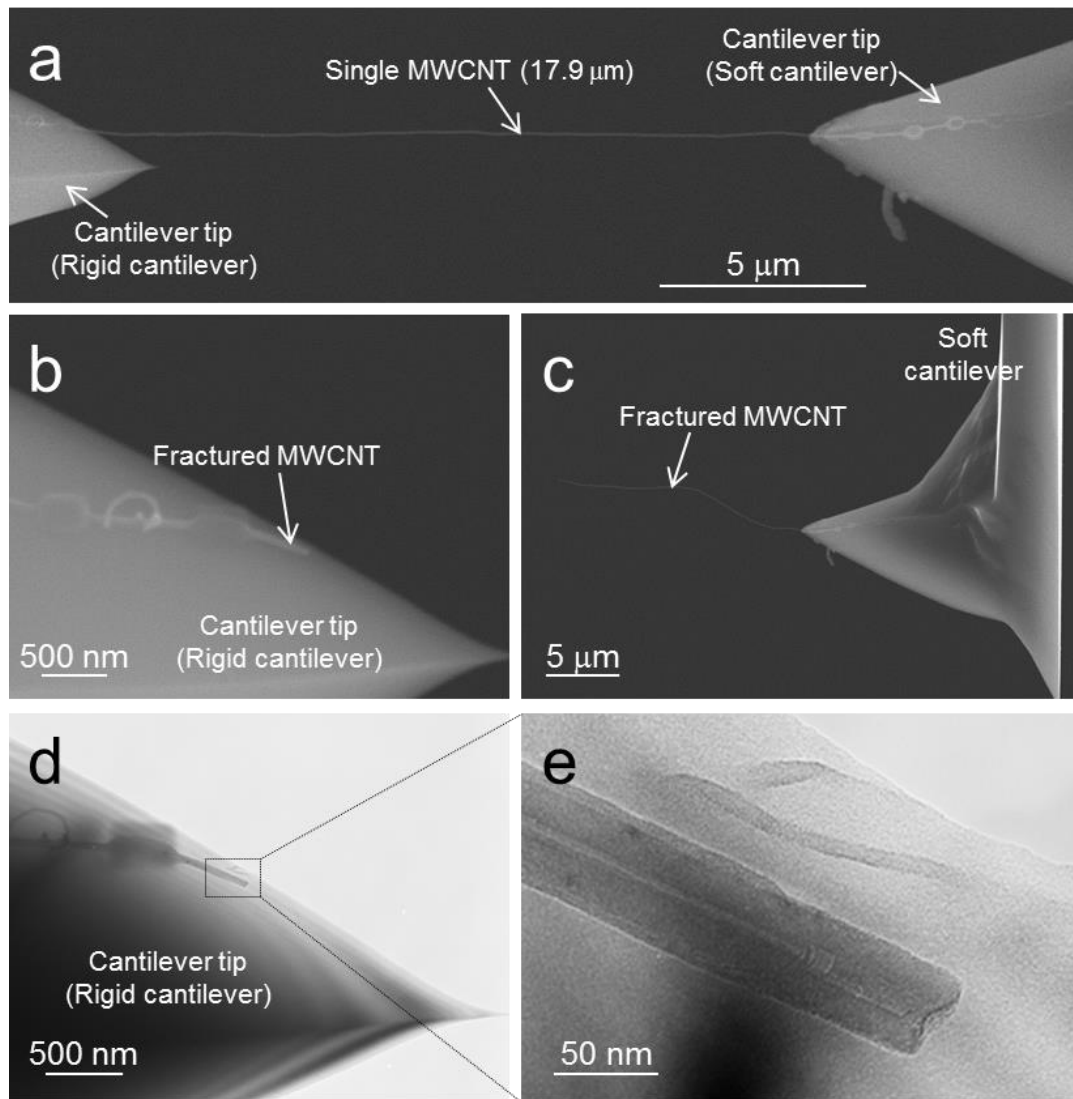


Fig. 2-8 A series of SEM and TEM images for the tensile test of a single MWCNT captured (a) before and (b, c, d, e) after its breaking.

Table 2-1 A list of individual MWCNTs tested in tensile-loading experiments. Shown are the outer diameter (OD), gauge length ( $L$ ), breaking force ( $F$ ), Failure strain ( $\varepsilon$ ), apparent tensile strength ( $\sigma_f^{\text{app}}$ ) and apparent Young's modulus ( $E_f^{\text{app}}$ ).

OD (nm)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$F$ ( $\mu\text{N}$ )	$\varepsilon$ (-)	$\sigma_f^{\text{app}}$ (GPa)	$E_f^{\text{app}}$ (GPa)
26	11.4	4.1	0.018	$7.6 \pm 0.7$	$410 \pm 30$
18	4.2	2.1	0.031	$7.9 \pm 0.7$	$260 \pm 20$
25	10.7	1.4	0.017	$2.9 \pm 0.3$	$170 \pm 10$
41	14.3	6.7	0.047	$5.0 \pm 0.4$	$110 \pm 5$
42	16.6	7.9	0.021	$5.9 \pm 0.5$	$290 \pm 30$
34	8.7	9.3	0.027	$10.1 \pm 0.5$	$390 \pm 10$

これまでに、SEM ならびに TEM 観察下においてアーク放電法ならびに CVD 法で合成した MWCNT の単軸引張試験が行われている<sup>(15)-(20)</sup>。(i) Yu ら<sup>(15)</sup>は、アーク放電法で合成した高い結晶性を有する MWCNT を用いて SEM 観察下で引張試験を行った。MWCNT は、内側の層が最外層を含む数層から引抜ける剣-鞘型の破断挙動を示しており、その破断強度は 11–63 GPa であると報告している。この破断強度は、最外層のチューブのみが荷重を担持したと仮定し、破断面の断面積  $S$  は  $S = \pi d D_{\text{outer}}$  として算出している。ここで、 $D_{\text{outer}}$  は MWCNT の外径、 $d$  はグラファイトの層間距離 ( $= 0.34 \text{ nm}$ ) である。(ii) Barber ら<sup>(16)(17)</sup>は、CVD 法で合成した MWCNT を用いて SEM 観察下で引張試験を行った。MWCNT は全層での破断あるいは剣-鞘型の破断挙動を示した。破断強度の算出は、引張荷重は最外層のチューブにのみ作用していると仮定して行っている。即ち、断面積の算出方法は (i) で示した  $S$  と同じである。したがって、算出された破断強度は大きな値を示しており、その値は 17.4–259.7 GPa と報告している。(iii) Ding ら<sup>(18)</sup>は、アーク放電法で合成した MWCNT を用いて SEM 観察下で引張試験を行った。MWCNT は剣-鞘型の破断挙動を示しており、その破断強度は 10–66 GPa であると報告している。この破断強度は、Yu ら<sup>(15)</sup>と同様に、最外層のチューブのみが荷重を担持したと仮定し、破断面の断面積  $S$  は  $S = \pi d D_{\text{outer}}$  として算出している。(iv) Peng ら<sup>(19)</sup>は、アーク放電法で合成した MWCNT を用いて TEM 観察下で引張試験を行っている。引張試験に供した 3 本の MWCNT はいずれも最外層の一層のみで破断を生じており、その破断強度は約 100 GPa 程度であると報告している。ここで算出された破断強度は、Yu らと同様に MWCNT の外径と

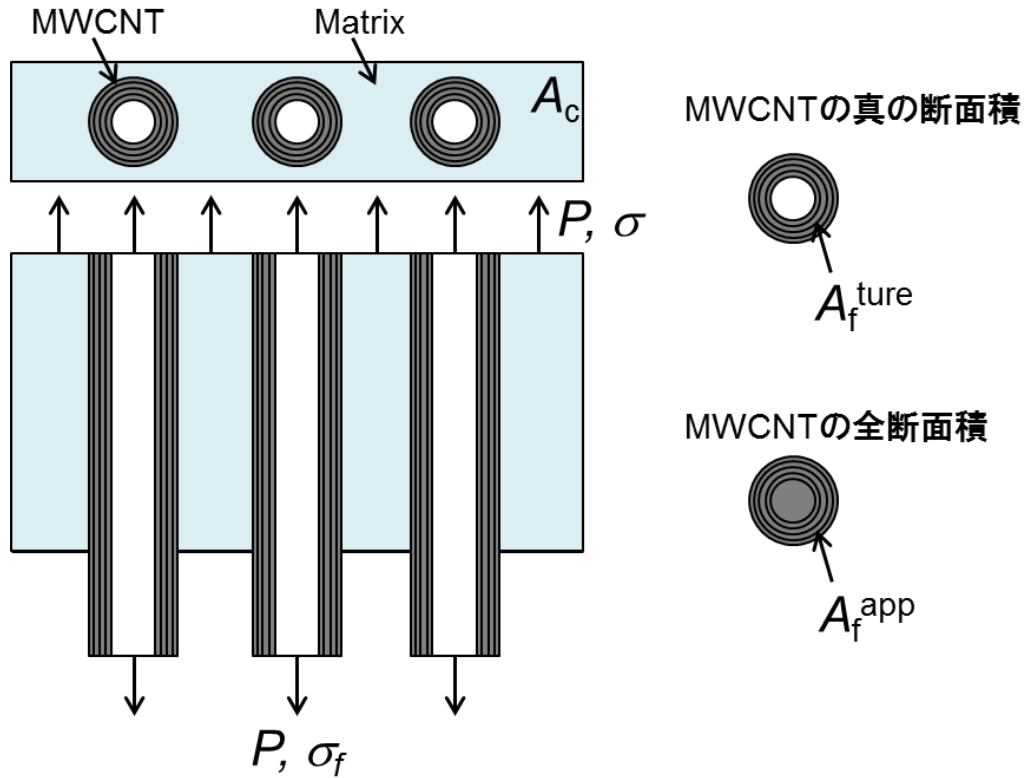


Fig. 2-9 Schematic illustration of a composite containing CNTs.

グラファイトの層間距離 (= 0.34 nm) より求めた断面積を使用している. (v) Yamamoto ら<sup>(20)</sup> は, CVD 法で合成した後に異なる温度でアニール処理を施した 4 種類の MWCNTs を用いて SEM 観察下で引張試験を行っている. アニール温度の上昇に伴い MWCNT の結晶性が向上している. アニール温度が 1200°C, 1800°C ならびに 2200°C の MWCNTs では全層で破断を生じており, 2600°C で処理を施した MWCNTs では剣-鞘型の破断を生じている. 破断荷重を MWCNT の実効断面積 (炭素六角網面が破断した面積) で除した実効強度ならびに実効ヤング率はアニール温度の増大に伴い増大しており, 2600°C でアニール処理を行った MWCNTs の実効強度ならびに実効ヤング率はそれぞれ 20.6 GPa と 790 GPa であったと報告している.

ここで, 複合材料に発生したマトリックスき裂を MWCNTs が架橋している際に, MWCNTs の配向方向に対して垂直な方向に働く応力について検討してみる. 図 2-9 にマトリックスき裂を MWCNTs が架橋しているときの模式図を示す. MWCNT は, 従来の繊維材料と異なり円筒状のグラファイトシートが重なった構造を有しているため, 複合材料に生じた開口き裂に対して MWCNTs がき裂架橋しているとき, 力のつり合いは以下の式で表せる.

$$\sigma A_c = \sigma_f^{ture} A_f^{ture} = P \quad (2-6)$$

Table 2-2 A list of individual MWCNTs tested in tensile-loading experiments. Shown are the synthesis method, outer diameter (OD), breaking force ( $F$ ), effective tensile strength ( $\sigma_f^{\text{eff}}$ ), effective Young's modulus ( $E_f^{\text{eff}}$ ), apparent tensile strength ( $\sigma_f^{\text{app}}$ ) and apparent Young's modulus ( $E_f^{\text{app}}$ ) of individual MWCNTs. Some of the data could not be determined (indicated by dashes).

Synthesis method	OD (nm)	$F$ ( $\mu\text{N}$ )	$\sigma_f^{\text{eff}}$ (GPa)	$E_f^{\text{eff}}$ (GPa)	$\sigma_f^{\text{app}}$ (GPa)	$E_f^{\text{app}}$ (GPa)	Ref.
Arc-discharge	25	0.7	27.8	510	1.6	40	15
Arc-discharge	11	0.3	24.0	955	3.4	130	18
Arc-discharge	19	2.1	101.7	1050	8.3	90	19
CVD	97	10.3	97.1	-	1.5	-	16
CVD +annealing (1200°C)	75	4.6	1.4	60	1.1	53	20
CVD +annealing (1800°C)	72	22.7	7.2	250	5.9	210	20
CVD +annealing (2200°C)	69	20.4	6.8	550	5.8	480	20
CVD +annealing (2600°C)	67	6.4	20.6	790	2.0	100	20

ここで、 $\sigma$ は複合材料に働く引張応力、 $\sigma_f$ はき裂架橋に寄与している MWCNTs に負荷される真の応力 (炭素六角網面にのみかかる応力)、 $A_c$ は複合材料の断面積ならびに  $A_f^{\text{true}}$  は MWCNT の真の断面積 (中空部を除外した円筒状の断面積)、 $P$  は負荷荷重である。また、MWCNTs の体積含有率  $V_f$  は MWCNT の中空部も考慮した全断面積を  $A_f^{\text{app}}$  とすると、

$$V_f = A_f^{\text{app}} / A_c \quad (2-7)$$

と表すことができる。したがって、式 2-6 ならびに式 2-7 から以下の式が求められる。

$$\sigma = \frac{P}{A_f^{\text{app}}} V_f \quad (2-8)$$

$$\sigma = \sigma_f^{\text{true}} \frac{A_f^{\text{true}}}{A_f^{\text{app}}} V_f = \sigma_f^{\text{app}} V_f \quad (2-9)$$

なお、 $\sigma_f^{\text{app}}$  は MWCNTs の公称引張応力である。式 2-9 は、複合材料に含まれる MWCNTs に働くき裂架橋応力は公称引張応力を用いて考える必要があることを示している。上述した (i)–(iv) の報告に基づけば、いずれの MWCNT においても従来の繊維材料に比べ 1–2 桁高い破

断強度を示していることがわかる。しかしながら、これらの値は、MWCNT の破断強度の算出に使用されている断面積を最外層の 1 層、もしくは破断を生じた層数から算出される実効断面積を考慮したものとなっている。Yamamoto ら<sup>(21)</sup>は、実効破断強度に加えて中空部も含めた全断面積で破断荷重を除した公称破断強度を求めており、その値は実効破断強度に比べて小さいことを報告している。そこで、(i)–(iv) において公称破断強度ならびに公称ヤング率の計算を行った。表 2-2 に (i)–(v) で述べた 4 つの既報の MWCNTs の外径、破断ひずみ、実効破断強度、実効ヤング率、公称破断強度ならびに公称ヤング率を示す。なお、表 2-2 に示す公称破断強度は、当該 MWCNTs の直径と破断荷重から式 2-3 を用いて算出している。また、公称ヤング率は、MWCNTs は塑性変形を生じることなく線形弾性破壊を生じるとの仮定に基づき、公称破断強度と破断ひずみから算出したものである。既報の MWCNT の公称破断強度ならびに公称ヤング率は、報告されている実効破断強度に比べ小さく、その値はそれぞれ 2–8 GPa 程度と 40–480 GPa 程度であった。この値は市販の炭素繊維の機械的特性（破断強度 3.5–6.6 GPa、ヤング率 230–590 GPa）<sup>(22)</sup> と同程度である。本研究で使用した MWCNTs においても、既往の研究で用いられている MWCNTs と同程度の機械的特性を有していることがわかった。

### 2.3.2 複合材料の微視組織観察

MWCNT シートを使用した MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の構造観察を行う目的で SEM を用いた微視組織観察を行った。図 2-10 に複合材料の写真ならびに SEM 像を示す。複合材料の表面から MWCNTs の配向性を観察することができる。MWCNTs の配向性は、エポキシ樹脂を含浸する前の MWCNT シートと類似しており、複合材料の長手方向に概ね配向しているものの、多くの MWCNTs はうねりを有していた（図 2-10d）。複合材料の破面を観察すると、エポキシ樹脂が含浸せずにボイドになっている様子や、エポキシ樹脂に富み MWCNTs が疎の状態になっている様子は認められない（図 2-10c）。また、複合材料の破断時に引抜けを生じたと思われる MWCNT が突出している様子が認められた（図 2-10b）。破面から突出した MWCNTs の長さは平均で 8  $\mu\text{m}$  程度であった。これらの観察結果から、配向 MWCNT を用いた複合材料の作製に成功したと言えよう。

### 2.3.3 複合材料の機械的特性評価

図 2-11 ならびに図 2-12 に本研究で作製した複合材料の応力ひずみ線図、ならびに MWCNT 添加量と複合材料のヤング率、引張強度ならびに破断ひずみとの関係を示す。MWCNT 未添



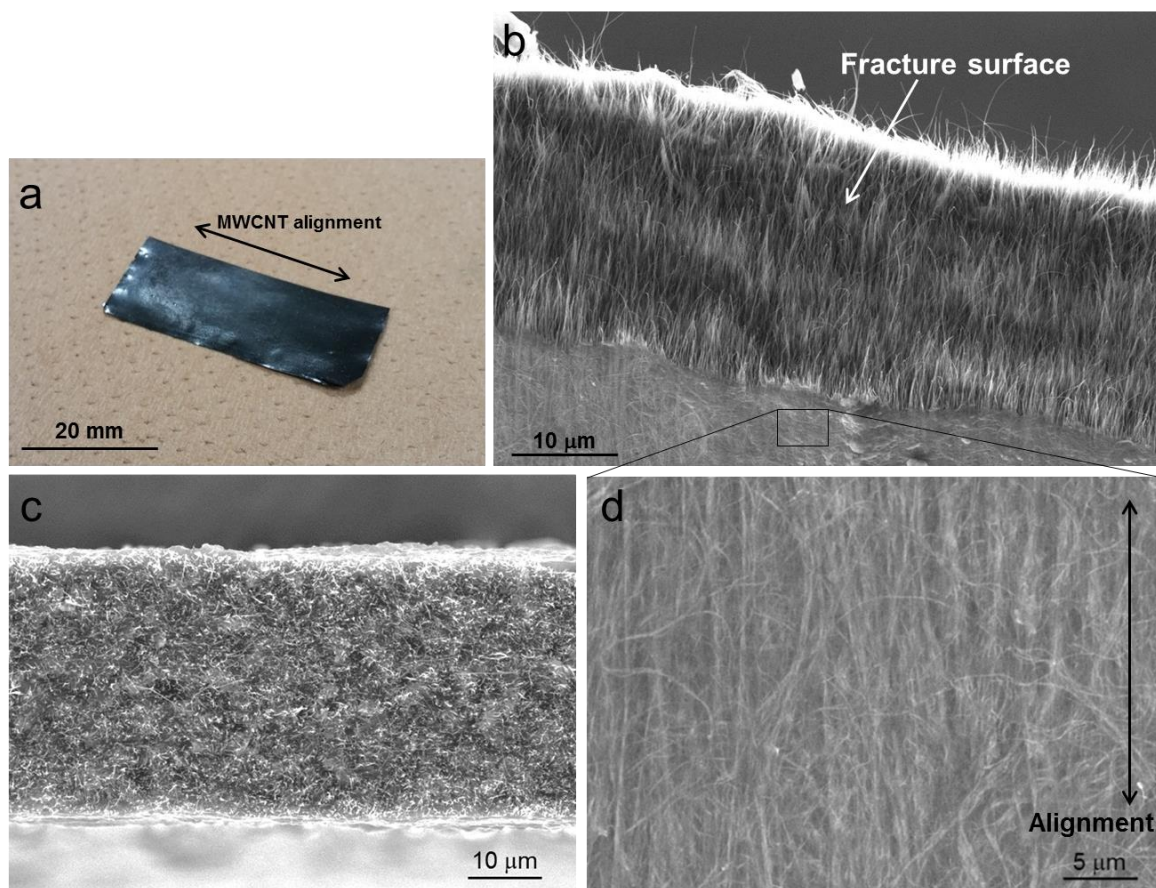


Fig. 2-10 (a) Picture of the MWCNT/epoxy composite. SEM images showing (b, c) fracture surface and (d) in-plane MWCNT distribution.

加のエポキシ樹脂は準延性的に応力が増大し、引張ひずみが 3.8%に達した時点で脆性的に破断している<sup>(2)</sup> (図 2-11a). 一方、複合材料は弾性的に応力が増大していることがわかる. 図 2-12 に示すように、複合材料のヤング率ならびに引張強度は MWCNT 添加量の増加に伴い増大する傾向が認められる. MWCNTs を 27.0 vol.% 添加した複合材料のヤング率ならびに引張強度はそれぞれ  $56.8 \pm 3.9$  GPa と  $447.7 \pm 39.6$  MPa であった. また、複合材料の破断ひずみは MWCNT 未添加のエポキシ樹脂に比べて低下することがわかった.

本研究で使用した MWCNTs は大きなアスペクト比を有していることから、複合材料のヤング率ならびに引張強度は従来の連続繊維を使用した複合材料に適用される複合則を用いることによって推定することができると考えられる. しかしながら、図 2-3b に示すように、本研究で用いた MWCNT シートでは MWCNTs の配向方向が完全に一方向に揃っていない. 加えて、上述のように多くの MWCNTs はうねりを有しており、その配向角度分布を一義的に決

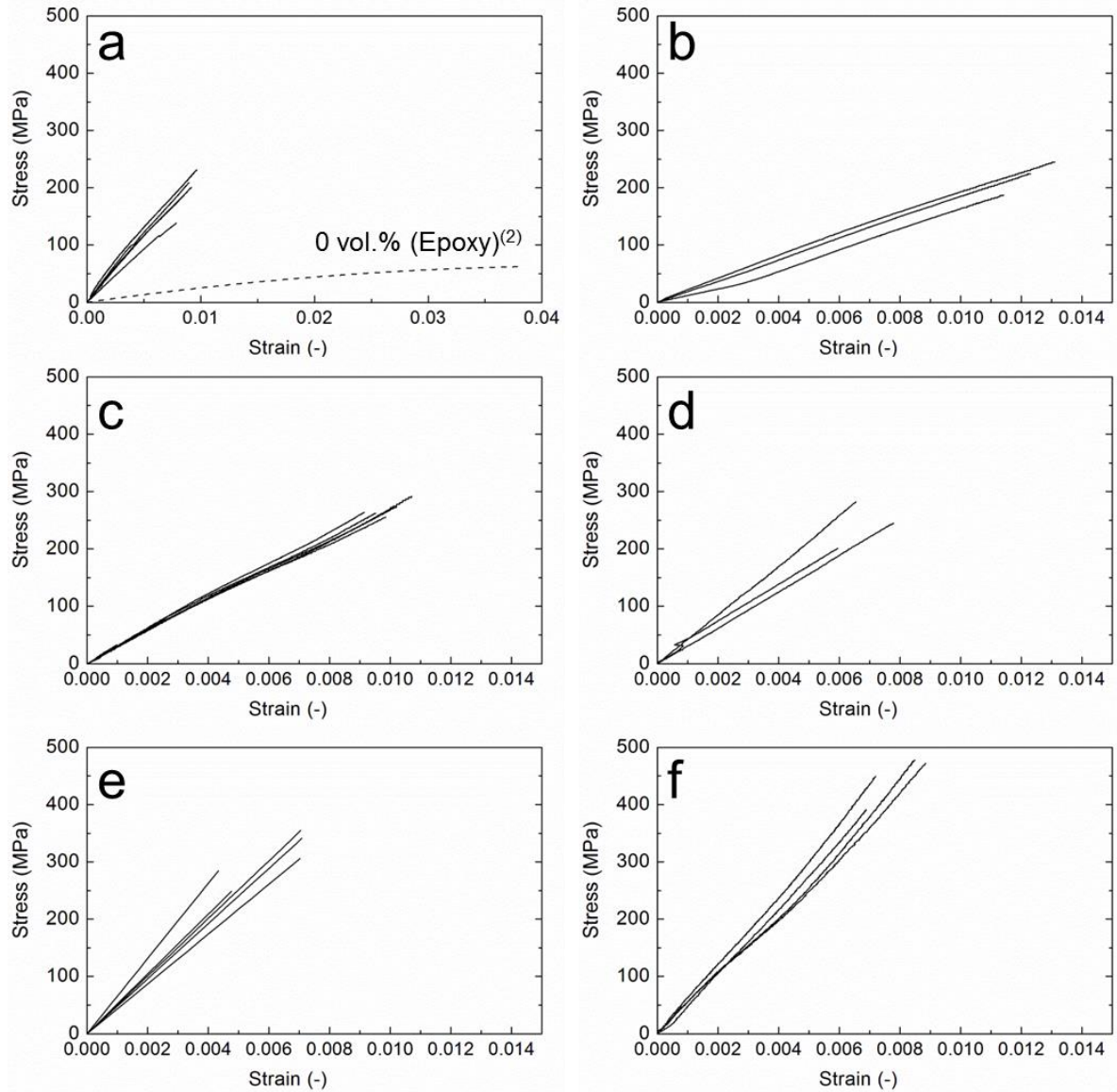


Fig. 2-11 Stress-strain curves of the composites containing (a) 0 and 8.5 vol.%, (b) 10.8 vol.%, (c) 14.1 vol.%, (d) 16.1 vol.%, (e) 21.8 vol.% and (f) 27.0 vol.% MWCNTs, respectively.

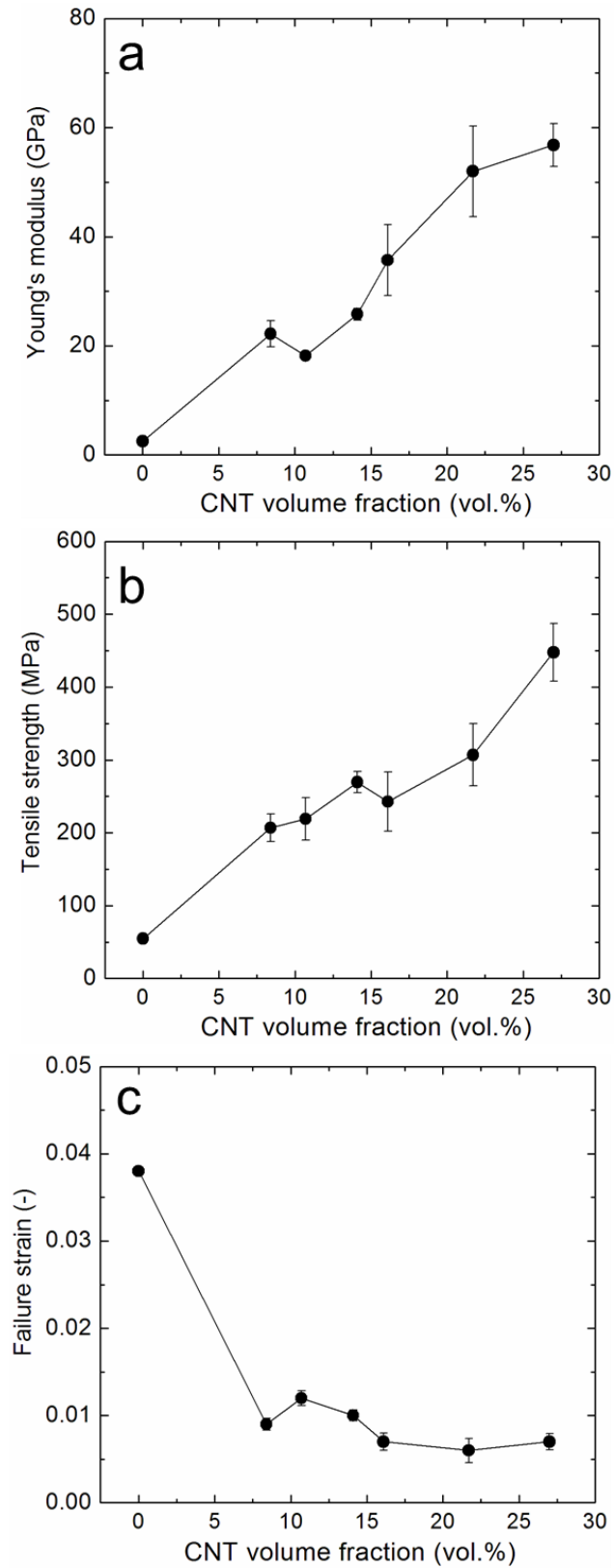


Fig. 2-12 (a) Young's modulus, (b) tensile strength and (c) failure strain of the composites as a function of MWCNT volume fraction.

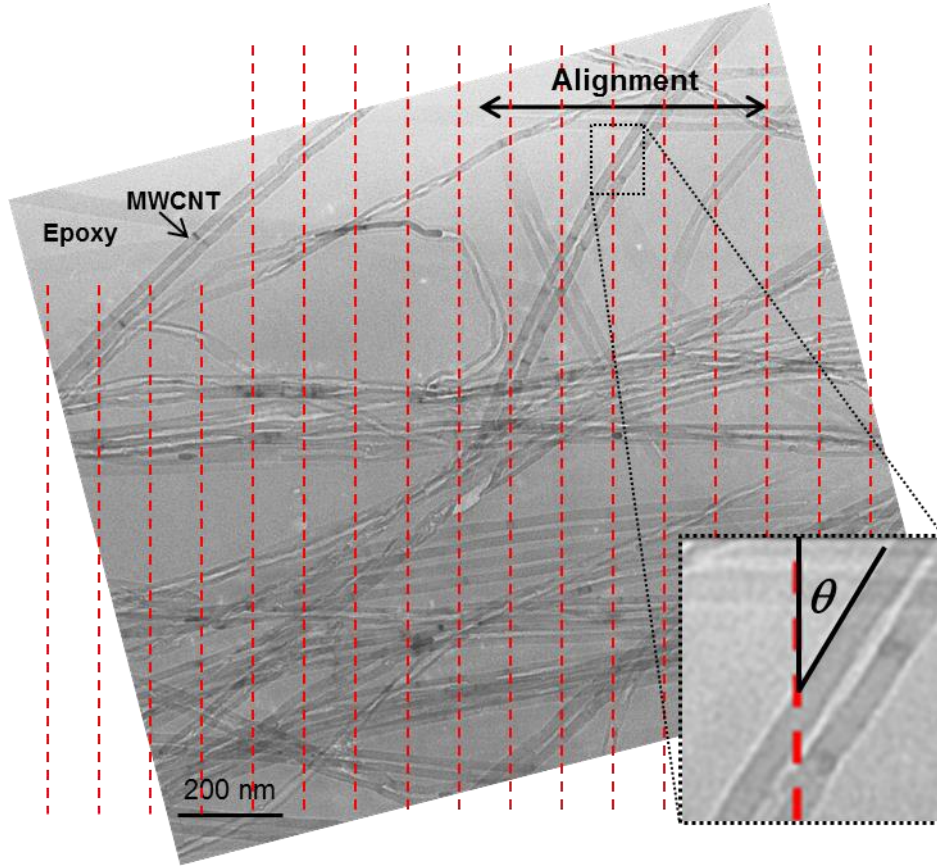


Fig. 2-13 TEM image for estimation of MWCNT orientation angle.

定することは困難である．そこで，MWCNT の配向性を定量的に評価する目的で，複合材料の内部構造観察で得られた TEM 像に引張荷重の負荷方向に直交する基準線を 100 nm 間隔に設け，基準線と MWCNT とのなす角を測定した．図 2-13 に複合材料の内部構造観察と配向角度測定を行った TEM 像を示す．MWCNTs を 21.8 vol.% 添加した複合材料中の MWCNT の配向角度の平均は  $71^\circ$  であった．ここで得られた配向角度に基づき，MWCNT の配向方向を考慮に入れた配向方向係数  $\eta$  を式 2-10 のように定義した．式 2-10 から算出された配向方向係数  $\eta$  は 0.79 であった．

$$\eta = \theta/90 \quad (2-10)$$

ここで， $\theta$  は MWCNTs の配向角度である．なお， $\theta$  値が 90 に近づくにつれて配向性が向上することを示している．また，配向係数を考慮した複合則は以下の式で表される．

$$E_c = \eta V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (2-11)$$

$$\sigma_c = \eta \sigma_f E_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (2-12)$$

ここで， $E_f$  ならびに  $\sigma_f$  は 1 本の MWCNT の公称ヤング率ならびに公称破断強度， $E_m$  ならびに  $\sigma_m$  は母材のヤング率ならびに破断強度， $V_f$  は MWCNTs の体積含有率である． $E_f$  ならびに  $\sigma_f$



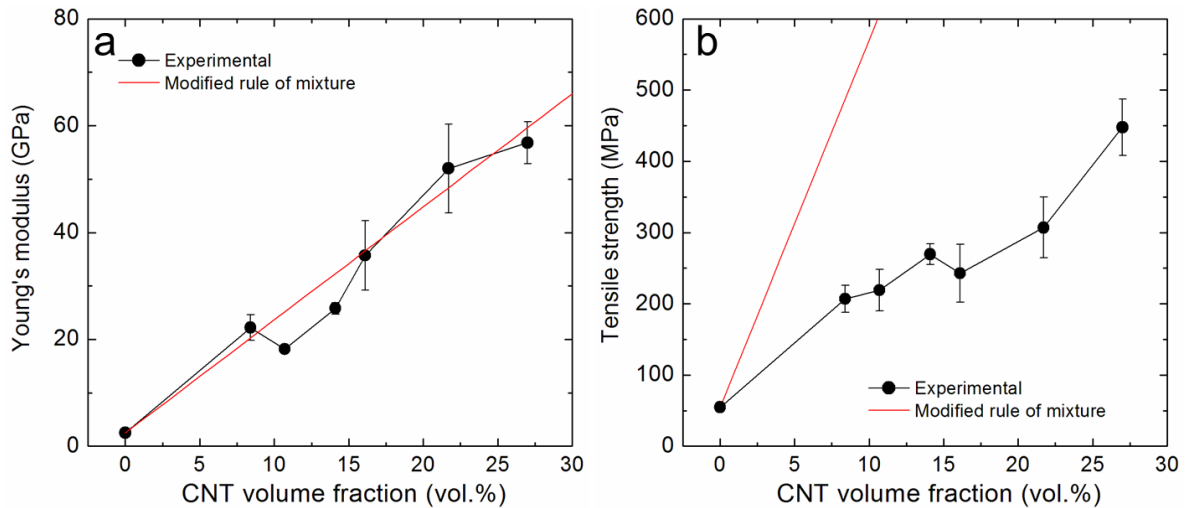


Fig. 2-14 (a) Young's modulus and (b) tensile strength of the composites as a function of the MWCNT volume fraction. Red lines indicate the calculated values using modified rule of mixtures.

の値は上述した MWCNT の引張試験から得られた実験値を用いており，それぞれの値は 270 GPa ならびに 6.6 GPa である．図 2-14 に MWCNT 添加量と複合材料のヤング率ならびに引張強度の関係を示す．なお，同図には式 2-11 ならびに式 2-12 から導出した複合材料のヤング率ならびに引張強度の計算値をそれぞれ示している．式 2-11 で算出される複合材料のヤング率の計算値は実験値を良く表現できており，複合材料のヤング率を推定することができた．一方，複合材料の引張強度の理論値と実験値の間には大きな差異が認められた．本研究で使用した MWCNT の破断ひずみ ( $\varepsilon_f = 2.7\%$ ) は，エポキシ樹脂の破断ひずみ ( $\varepsilon_m = 3.8\%$ ) に比べて小さいことから，複合材料の応力は MWCNTs が破断するまで増大すると考えられる．しかしながら，本研究で作製した複合材料の破断ひずみは 0.6–1.2% であり，MWCNT の破断ひずみと比べて小さい．これは，複合材料に早期の破断を誘起するような構造欠陥が含まれている可能性，ならびに従来とは異なるメカニズムで破断が生じている可能性が考えられる．

図 2-15 に本研究で作製した複合材料ならびに既往の研究<sup>(2)-(10)</sup>で報告されている複合材料の引張強度とヤング率の関係を示す．なお，同図には圧電アクチュエータ材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (Lead zirconate titanate, PZT) ならびにポリフッ化ビニリデン (PolyVinylidene DiFluoride, PVDF) の引張強度とヤング率の関係<sup>(22)</sup>を併せて示している．本研究で作製した複合材料の引張強度とヤング率は既往の報告と同程度の特性であることがわかった．

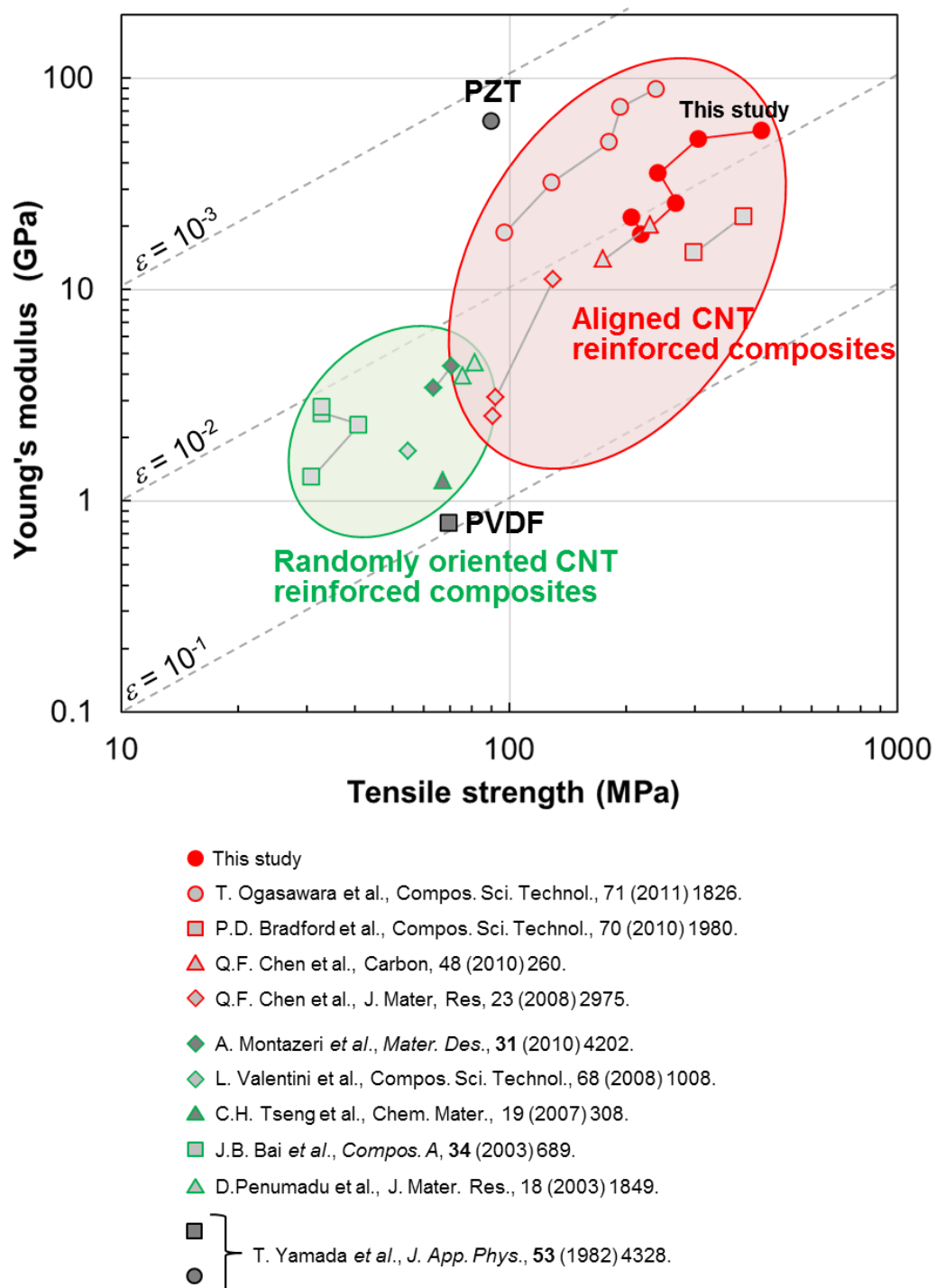


Fig. 2-15 Relationship between Young's modulus and tensile strength of the composites. Dashed lines indicate failure strain.

## 2.4 結言

本章では、CNT/高分子複合材料の高剛性化と、アクチュエータ材料設計のための複合材料のヤング率推定モデルを構築することを主目的として、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の機械的特性評価と SEM ならびに TEM を用いた微視組織観察を行った。MWCNTs のヤング率ならびに引張強度は、SEM 観察下で引張試験を行うことで評価した。また、MWCNTs のヤング率と配向性を考慮することで、複合材料のヤング率推定モデルを構築した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) MWCNTs の引張試験を行い、本研究で使用した MWCNTs の公称破断強度ならびに公称ヤング率はそれぞれ 6.6 GPa 程度と 270 GPa 程度であることがわかった。
- (2) MWCNT シートを使用した MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の微視組織観察を行った。エポキシ樹脂が含浸せずにボイドになっている様子や、エポキシ樹脂に富み MWCNTs が疎の状態になっている様子は認められなかったことから、配向 MWCNTs を配合したエポキシ複合材料の作製に成功した。複合材料に含まれる MWCNTs はおおむね一方向に配合しているものの、配向性の乱れた MWCNTs やうねりを有する MWCNTs も観察された。
- (3) 作製した複合材料の引張強度ならびにヤング率は MWCNT 添加量の増加に伴い増大し、既往の報告と同程度の高い値を有していることがわかった。MWCNTs の公称ヤング率と複合材料内部での配向性を考慮することにより、複合材料のヤング率を複合則を用いて推定することが可能となった。

## 参考文献

- (1) Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Miura and K. Naito, Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, *Carbon*, **49** (2011) 2437-2443.
- (2) A. Montazeri, J. Javadpour, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi and A. Mohajeri, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials and Design*, **31** (2010) 4202-4208.
- (3) L. Valentini, D. Puglia, F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese and J.M. Kenny, Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix, *Composites Science and Technology*, **68** (2008) 1008-1014.
- (4) C.H. Tseng, C.C. Wang and C.Y. Chen, Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites, *Chemistry of Materials*, **19** (2007) 308-315.
- (5) J.B. Bai and A. Allaoui, Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites— experimental investigation, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34** (2003) 689-694.
- (6) D. Penumadu, A. Dutta, G.M. Pharr and B. Files, Mechanical properties of blended single-wall carbon nanotube composites, *Journal of Materials Research*, **18** (2003) 1849-1853.
- (7) T. Ogasawara, S.Y. Moon, Y. Inoue and Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology*, **71** (2011) 1826-1833.
- (8) P.D. Bradford, X. Wang, H. Zhao, J.P. Maria, Q. Jia and Y.T. Zhu, A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1980-1985.
- (9) Q.F. Chen, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding, *Carbon*, **48** (2010) 260-266.
- (10) Q.F. Chen, J.P. Wang, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *Journal of Materials Research*, **23** (2008) 2975-2983.
- (11) G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J.W. Suk, J. An, R.D. Piner and R.S. Ruoff, Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, **49** (2011)



3709-3716.

- (12) W. Ding, D.A. Dikin, X. Chen, R.D. Piner, R.S. Ruoff, E. Zussman, X. Wang and X. Li, Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor, *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 014905.
- (13) J.E. Sader, J.W.M. Chon and P. Mulvaney, Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, **70** (1999) 3967-3969.
- (14) J.E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney and L.R. White, METHOD FOR THE CALIBRATION OF ATOMIC-FORCE MICROSCOPE CANTILEVERS, *Review of Scientific Instruments*, **66** (1995) 3789-3798.
- (15) M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly and R.S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, **287** (2000) 637-640.
- (16) A.H. Barber, I. Kaplan-Ashiri, S.R. Cohen, R. Tenne and H.D. Wagner, Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data, *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 2380-2384.
- (17) A.H. Barber, R. Andrews, L.S. Schadler, and H.D. Wagner, On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 203106.
- (18) W. Ding, L. Calabri, K.M. Kohlhaas, X. Chen, D.A. Dikin and R.S. Ruoff, Modulus, Fracture Strength, and Brittle vs. Plastic Response of the Outer Shell of Arc-grown Multi-walled Carbon Nanotubes, *Experimental Mechanics*, **47** (2007) 25-36.
- (19) B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S.Y. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz and H.D. Espinasa, Measurements of Near-ultimate Strength for Multiwalled Carbon Nanotubes and Irradiation-induced Crosslinking Improvements, *Nature Nanotechnology*, **3**, 626 (2008).
- (20) G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi and T. Hashida, Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **66** (2014) 219-226.
- (21) 東レ株式会社ホームページ ([http://www.torayca.com/lineup/product/pro\\_001\\_01.html](http://www.torayca.com/lineup/product/pro_001_01.html))
- (22) T. Yamada, T. Ueda and T. Kitayama, Piezoelectricity of a highcontent lead zirconate titanate/polymer composite, *Journal of Applied Physics*, **53** (1982) 4328-4332.



## 第 3 章

# MWCNT/エポキシ複合材料の電氣的・熱的特性評価

### 3.1 緒言

第 2 章では、配向 MWCNT/エポキシ複合材料のヤング率の実験的評価ならびに MWCNTs のヤング率の測定と配向 MWCNT シート配向性を定量化することで、アクチュエータの変位特性や発生力を設計するための複合材料のヤング率推定モデルを作成した。当該複合材料のヤング率に加えて、熱アクチュエータの変位特性ならびに発生力を設計するためには、複合材料の熱膨張係数を推定することが必要となる。また、第 5 章で詳細を述べるが、熱アクチュエータの駆動速度の支配因子である電圧の印加に伴う昇温速度は、構成材料の電気伝導特性が影響を与える。本章では、第 2 章で作製した MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導率と熱膨張係数の測定に加えて、アクチュエータ材料設計のための複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築することを主目的とする。複合材料の電気伝導率は四端子法を用いて測定を行った。熱膨張係数は、複合材料を加熱した際に試料に生じる長さの変化を測定した。ここで得られた知見に基づき、熱膨張係数の複合則を用いて複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築する。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 電気伝導特性評価法

第 2 章で作製した MWCNT/エポキシ複合材料を用いて電気伝導特性評価を行った。電気伝導特性評価は四端子法を用いて行った。図 3-1 に電気伝導特性評価実験の模式図を示す。試験片の寸法は幅 3 mm、長さ 40 mm ならびに厚さ約 30  $\mu\text{m}$  のフィルム状であり、試験に供した複合材料の MWCNT 添加量は 8.5 vol.%, 14.1 vol.% ならびに 27.0 vol.% である。電極は試験片に銀線を巻きつけて銀ペーストを用いて接着することで作製した。電極間距離は 11 mm である。ソースメータ (KEITHLEY, 2400 型) を用いて外側の通電用電極から電流を印加し、内側の電位差測定用電極で電圧を測定することで試験片の電気抵抗を算出した。複合材料の電気伝導率  $\Sigma$  は以下の式を用いて算出した。

$$\Sigma = \frac{1}{A} \frac{L}{R} \quad (3-1)$$

ここで、 $A$  は試験片の断面積 ( $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ )、 $L$  は電極間距離 ( $\sim 11 \text{ mm}$ )、 $R$  は複合材料の電気抵抗値である。

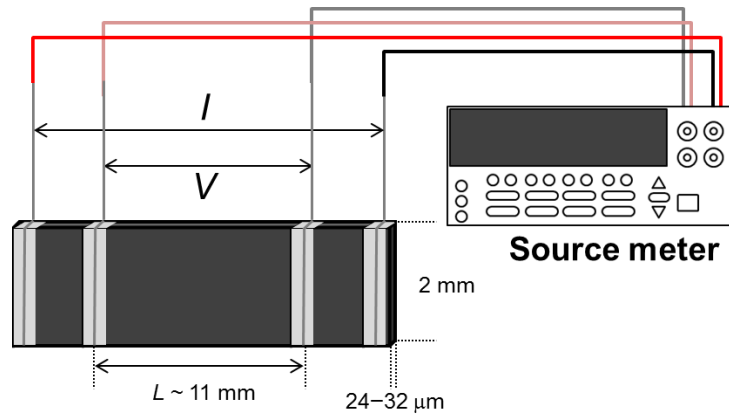


Fig. 3-1 Schematic of the electrical conductivity measurement setup.

### 3.2.2 熱膨張係数の測定方法

図 3-2 に複合材料の熱膨張係数測定装置の主要部写真を示す．試験片の寸法は，幅 2 mm，長さ 22 mm ならびに厚さ約 30 μm である．本実験では，MWCNTs の配向方向が複合材料の長手方向に対して水平方向の熱膨張係数を測定した．MWCNT 添加量は 0 vol.%，8.5 vol.%，10.4 vol.%，14.1 vol.% ならびに 27.0 vol.% である．温調計を接続したホットプレート上に熱電対を固定した金属板（幅 15 mm，長さ 18 mm ならびに厚さ 8 mm）を設置した．この金属板の上に複合材料を置き，約 5°C/min ならびに 60°C/min の条件でホットプレートを加熱した．複合材料の熱膨張量はレーザー寸法測定器（KEYENCE，LS-7600）を用いて測定した．複合材料の熱膨張係数 $\alpha$ は，温度変化を x 軸に，熱ひずみを y 軸に設定したグラフの傾きから算出することができ，以下の式で表される．

$$\alpha = \frac{\int_{T_1}^{T_2} [L(T)/L] dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} \quad (3-2)$$

ここで， $T_1$  は試験開始直前の温度（~30°C）， $T_2$  は試験終了時の温度， $L(T)$  は昇温中における複合材料の長さ， $L$  は複合材料の初期長である．なお，複合材料はフィルム状であることから，複合材料の温度は金属板の温度と等しいと仮定し，複合材料の温度変化は金属板に固定した熱電対の温度を用いた．

MWCNT シートの熱膨張係数は，MWCNT シートに電流を印加することで発生するジュール熱によって加熱された試料の長さ変化を測定することで求めた．図 3-3 に MWCNT シートの熱膨張量測定実験の模式図を示す．MWCNT シートの両端ならびに導線を，銀ペーストを

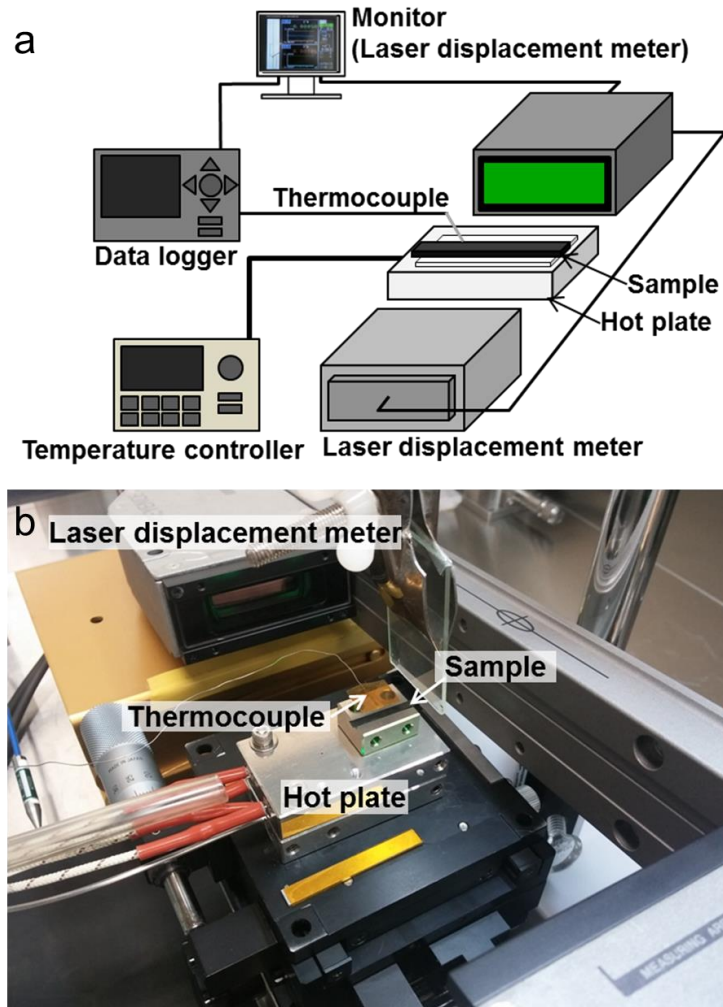


Fig. 3-2 (a) Schematic and (b) photograph of the experimental setup for thermal expansion coefficient measurement for MWCNT/epoxy composites.

用いてガラス板に接着した。このとき、MWCNT シートはガラス板に対して上に凸の円弧を成すように固定した。導線をソースメータに接続し、MWCNT シートに電流を印加することで発熱させた。本実験では、レーザー寸法測定器を用いて MWCNT シートのたわみ量を測定した。図 3-4 に MWCNT シートの熱膨張係数の算出に使用した MWCNT シートの長さ変化を表す模式図を示す。円弧長は、MWCNT シートの曲面を円弧と仮定し、以下の式を用いてたわみ量から算出した。曲率半径を  $\rho_1$ 、電極間距離を  $l$ 、MWCNT シートの初期たわみ量を  $x_1$  とすると、三平方の定理から以下の関係が成り立つ。

$$l^2/4 + (\rho_1 - x_1)^2 = \rho_1^2 \quad (3-3)$$

したがって、MWCNT シートのたわみ量が  $x_1$  のときの曲率半径  $\rho_1$  は以下の式で表される。

$$\rho_1 = \frac{l^2/4 + x_1^2}{2x_1} \quad (3-4)$$

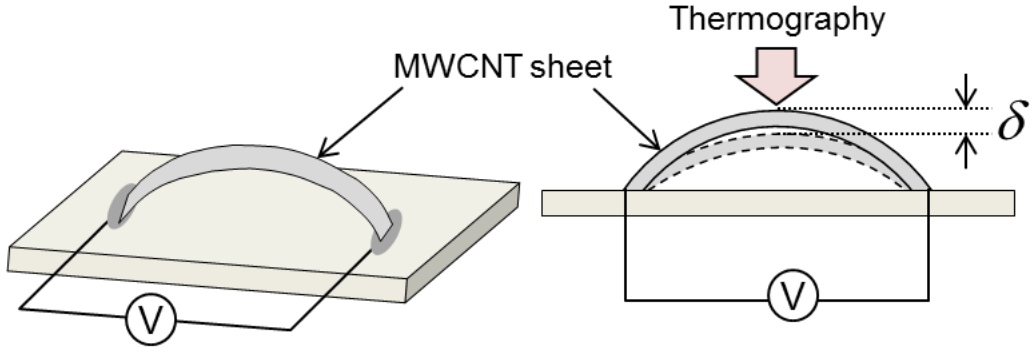


Fig. 3-3 Schematic of the experimental setup for thermal expansion coefficient measurement for MWCNT sheets.

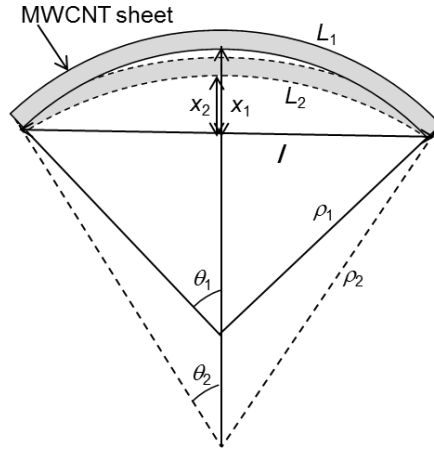


Fig. 3-4 Schematic of the principle of calculation of the length change.

このときのMWCNTシートの円弧長 $L_1$ は扇型の中心角を $2\theta$ とすると、以下の式で表される。

$$L_1 = \rho\theta = 2\rho_1 \sin^{-1}\left(\frac{l/2}{\rho_1}\right) \quad (3-5)$$

電流の印加後にMWCNTシートのたわみ量 $x_1$ が $x_2$ に変位した際に、MWCNTシートの曲率半径 $\rho_2$ ならびに円弧長 $L_2$ は以下のように表される。

$$\rho_2 = \frac{l^2/4 + x_2^2}{2x_2} \quad (3-6)$$

$$L_2 = \rho\theta = 2\rho_2 \sin^{-1}\left(\frac{l/2}{\rho_2}\right) \quad (3-7)$$

また、熱膨張係数は式3-5と式3-7で求めた $L_1$ と $L_2$ 、ならびにそのときのMWCNTシートの温度 $T_1$ と $T_2$ の値を式3-2に代入することで算出した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導特性評価

図 3-5 に複合材料の MWCNT 添加量と電気伝導率との関係を示す．なお，同図には第 2 章で総括した配向 MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導率<sup>(1)-(3)</sup>ならびに第 1 章で総括した CNT アクチュエータを構成する複合材料の電気伝導率<sup>(4)-(12)</sup>を併記している．本研究で作製した複合材料の電気伝導率は  $1.6 \times 10^2 - 3.8 \times 10^2$  S/cm であり，MWCNT 添加量の増加に伴い増大することが認められた．この値は，既往の配向 MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導率<sup>(1)-(3)</sup>と同程度であり，CNTs が 2 次元あるいは 3 次元に配向した複合材料<sup>(4)-(12)</sup>に比べて高い値である．これは MWCNT 添加量が多いことに加えて，MWCNTs が一方向に配向していることに起因していると考えられる．一方，第 1 章でも述べたように，これまでの CNT アクチュエータを構成する複合材料では，複合材料に含まれる CNTs が 2 次元あるいは 3 次元に配向していることに起因して，電気伝導率は  $10^2 - 10^1$  S/cm の範囲である．これらの結果から，本研究では既往の CNT アクチュエータを構成する複合材料に比べて高い電気伝導特性を有する複合材料の作製に成功した．

#### 3.3.2 MWCNT/エポキシ複合材料の熱膨張係数評価

図 3-6 に複合材料の温度変化と熱膨張量ならびに熱ひずみとの関係を示す．MWCNT 未添加のエポキシ樹脂は温度の上昇に伴い長さが線形的に増大することが認められた．一方，MWCNTs を配合したいずれの複合材料においても温度の上昇に伴い試料の長さが減少することが認められた．図 3-7 に MWCNT 添加量と複合材料の熱膨張係数との関係を示す．MWCNT 添加量の増加に伴い複合材料の熱膨張係数は減少する傾向が認められた．MWCNT 未添加のエポキシ樹脂の熱膨張係数は  $7.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であったのに対し，MWCNTs を 8.5 vol.%, 10.4 vol.%, 14.1 vol.% ならびに 27.0 vol.% 添加した複合材料の熱膨張係数は，それぞれ  $-0.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ， $-0.6 - 0.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ， $-1.9 - 0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ならびに  $-1.6 - 0.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であった．

連続繊維を添加した複合材料における繊維配向方向の熱膨張係数  $\alpha_c^{ax}$  は複合則<sup>(13)</sup>を用いて求められる．本章では，第 2 章で検討を行った MWCNTs の配向性を考慮し，以下の式を用いて複合材料の熱膨張係数の算出を行った．

$$\alpha_c^{ax} = \frac{\alpha_m V_m E_m + \eta \alpha_f V_f E_f}{V_m E_m + \eta V_f E_f} \quad (3-8)$$

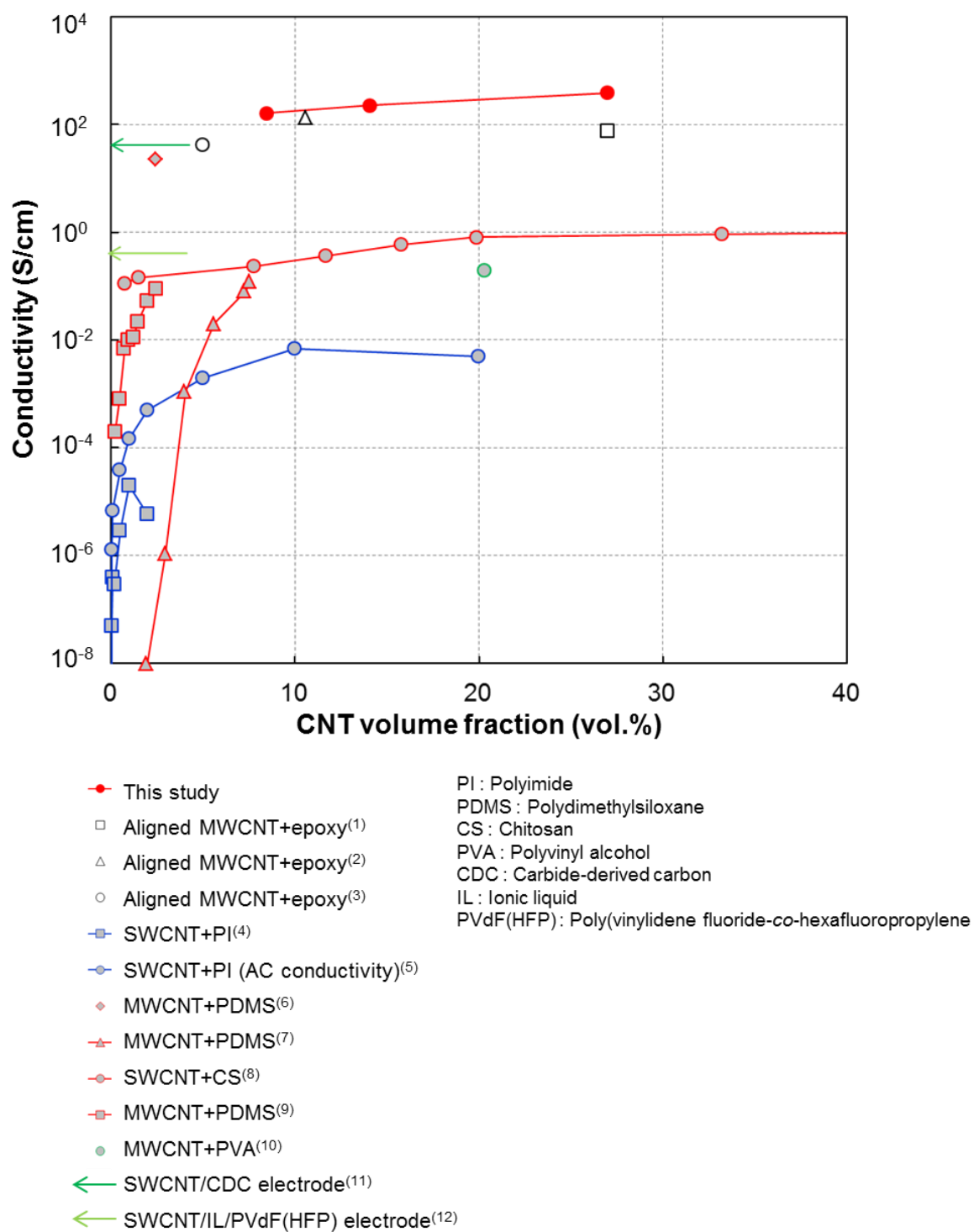


Fig. 3-5 Electrical conductivity of the composites as functions of CNT volume fraction.



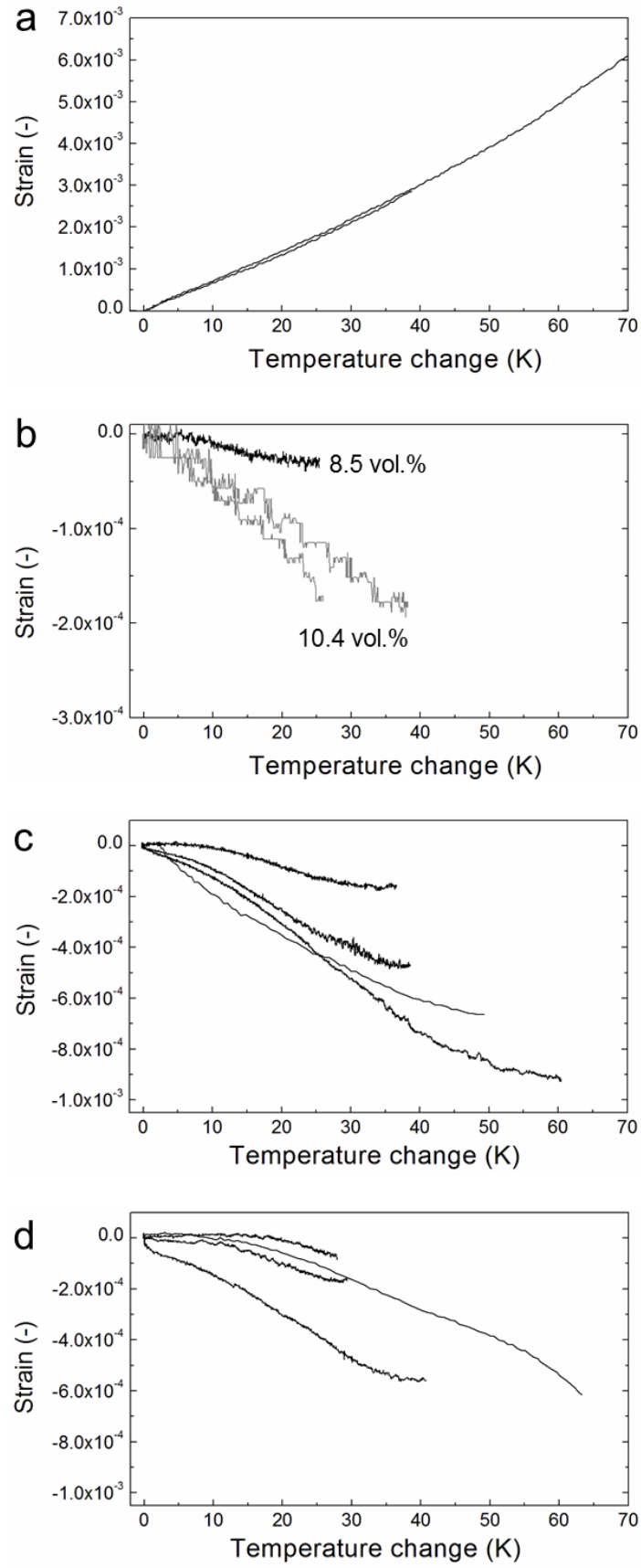


Fig. 3-6 Thermal strain of the composites containing (a) 0 vol.%, (b) 8.5 and 10.4 vol.%, (c) 14.1 vol.% and (d) 27.0 vol.% MWCNTs as functions of temperature change.

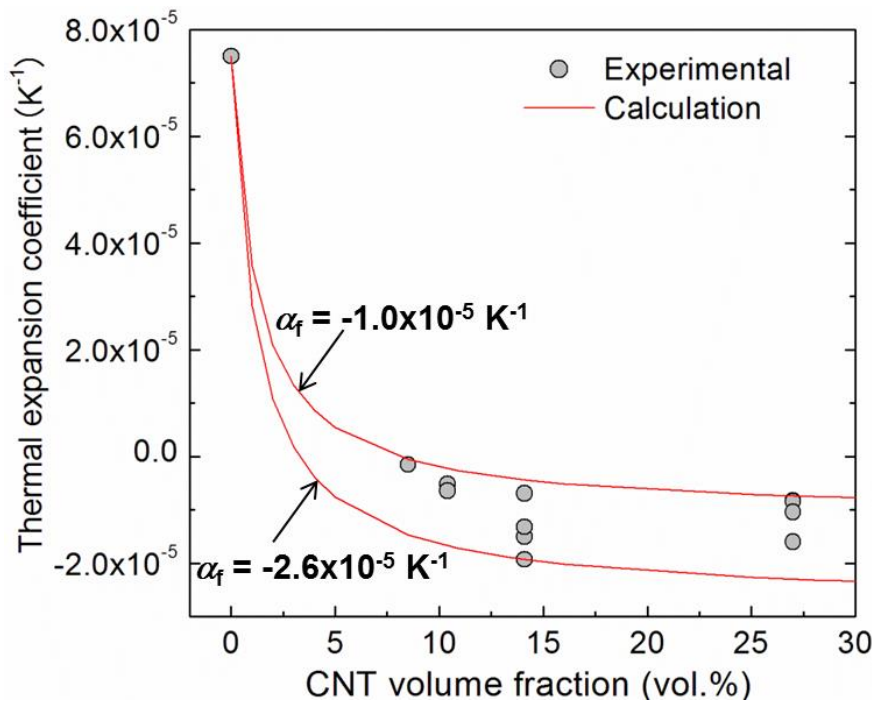


Fig. 3-7 Thermal expansion coefficient of the composites as functions of MWCNT volume fraction.

ここで、 $\eta$ は第2章で算出した配向方向係数 ( $= 0.79$ )、 $\alpha_m$ 、 $V_m$ 、 $E_m$ はそれぞれエポキシ樹脂の熱膨張係数、体積含有率ならびにヤング率であり、 $\alpha_f$ 、 $V_f$ 、 $E_f$ はそれぞれ MWCNTs の熱膨張係数、体積含有率ならびにヤング率である。なお、 $E_m$ は文献値<sup>(14)</sup>より 2.5 GPa を用いた。また、 $E_f$ は第2章における MWCNTs の引張試験の実験値 ( $E_f^{\text{app}} = 270$  GPa) を使用した。式 3-8 を用いて図 3-7 に示す実験値の上限値と下限値を満たす $\alpha_f$ の値を求めると、その値は  $-2.6 \times 10^{-5} - -1.0 \times 10^{-5}$  であることが推定された。なお、同図には上記の $\alpha_f$ 値を式 3-8 に代入した計算結果を赤線で示している。以上の結果から、MWCNTs のヤング率の実験値ならびに熱膨張係数の推定値を式 3-8 に代入することにより、複合材料の熱膨張係数を推定することが可能となった。

負の熱膨張係数はエポキシ樹脂未添加の MWCNT シートにおいても認められている。図 3-8 に MWCNT シートに通電加熱することで生じる試料の温度変化と熱ひずみの関係を示す。図中の凡例は MWCNT シートの巻取り数を示しており、本実験では巻取り数の異なる 4 つの MWCNT シートを実験に供した。いずれの MWCNT シートにおいても、温度の上昇に伴い長さが減少する傾向が認められた。それぞれの実験値において、最小二乗近似に基づく近似直線を算出し、その傾きから各 MWCNT シートの熱膨張係数を算出した。巻取り数が 20 回、30 回、50 回ならびに 100 回の MWCNT シートの熱膨張係数は、それぞれ  $-2 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ 、 $-1 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ 、

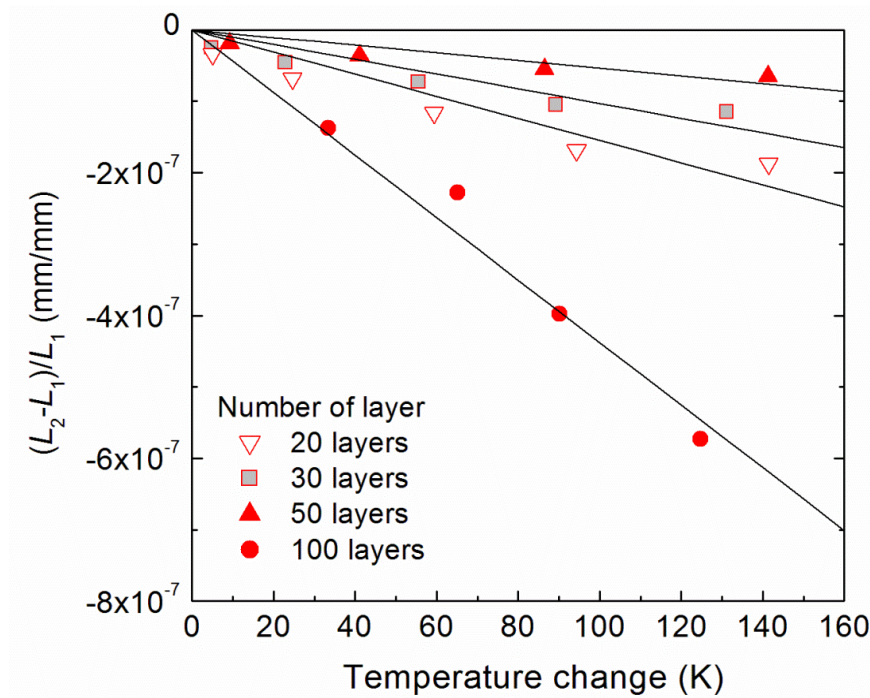


Fig. 3-8 Thermal strain of the MWCNT sheets as functions of temperature change.

$-1 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$  ならびに  $-4 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$  であった。これらの値は、複合材料の熱膨張係数測定実験から推定された MWCNTs の熱膨張係数 ( $-2.6 \times 10^{-5} - -1.0 \times 10^{-5}$ ) に比べて小さい。その主たる理由として、複合材料ではエポキシ樹脂が MWCNT シートに含浸していることに起因して MWCNT/エポキシ界面や MWCNTs 同士のすべりが小さい可能性が高いのに対し、MWCNT シートでは MWCNTs 間にはファンデルワールス力のみが作用しているために、すべりが発生しやすい可能性が考えられる。複合材料ならびに MWCNT シートを用いた熱膨張係数測定実験において、MWCNTs の熱膨張係数の値に差異は認められるものの、いずれの実験においても MWCNTs (軸方向) は負の熱膨張係数を有していることが明らかとなった。

ここで、CNTs の軸方向における熱膨張係数に関してこれまでに報告されている文献についてまとめた。CNTs の軸方向の熱膨張係数は、これまでに SWCNTs に関して理論解析ならびに分子動力学によるシミュレーションにより熱膨張係数の評価が行われている<sup>(15)-(19)</sup>。表 3-1 に既往の研究で報告されている SWCNTs の軸方向の熱膨張係数を示す。解析手法により結果にばらつきは存在するものの、400 K 以下の温度領域では SWCNT の熱収縮挙動が認められた。Shelling ら<sup>(16)</sup>は、グリーンアイゼン (Grüneisen) 理論による解析にて (10,10) SWCNT の軸方向の熱膨張係数を算出している。熱膨張係数の温度依存性に関する評価は行っていないものの、当該 SWCNT は室温付近においては負の熱膨張係数を有しているのに対して、高温で

Table 3-1 Collected data on the thermal expansion coefficient for the axial direction for the SWCNT.

Material	$\alpha$ ( $K^{-1}$ )	Temperature (K)	Method	Ref.
(5,5) SWCNT	$0.39 \times 10^{-5}$	300 – 800	Simulation	15
(10,10) SWCNT	$0.24 \times 10^{-5}$	300 – 800	Simulation	15
(10,10) SWCNT	$-0.09 \times 10^{-5}$	RT	Theory	16
(10,10) SWCNT	$0.25 \times 10^{-5}$	High	Theory	16
(10,10) SWCNT	$-1.2 \times 10^{-5}$	400	Simulation	17
(5,5) SWCNT	$-0.02 - 0.36 \times 10^{-5}$	250 – 1600	Theory	18
(9,0) SWCNT	$-0.04 - 0.33 \times 10^{-5}$	250 – 1600	Theory	18
(10,10) SWCNT	$0 - 0.21 \times 10^{-5}$	0 – 2000	Simulation	19

は正の熱膨張係数であることを報告している．この熱収縮挙動は，グラフェンシートの面内方向<sup>(16)</sup>においても報告されている現象である．第1章で述べたように，固体の熱膨張はグリーンアイゼン理論によって理解されており，熱膨張係数はグリーンアイゼン定数に比例する，すなわち固体を加熱した際に熱膨張する場合は，グリーンアイゼン定数は正の値であり，熱収縮する場合は，同定数は負の値を示す．なお，グリーンアイゼン定数は，固体の体積変化に対するフォノン周波数の感度を表すパラメータである．上述の Shelling ら<sup>(16)</sup>の解析によると，室温を含む低温度領域ではグラフェンシートにおけるグリーンアイゼン定数は負の値を示している．これは，面外横音響モード，すなわちグラフェンシートを構成している結晶格子の面外方向への振動に相当する．著者らは，グラフェンシートのフォノン分散関係に関しても解析を行っており，室温を含む低温度領域では，面外横音響モードが支配的であることを確認している．この面外への原子振動に起因して，面内の熱膨張係数が負の値を示すと考えられる．一方，SWCNT では，グラフェンシートと同様に低温度領域においてグリーンアイゼン定数は負の値であるものの，その絶対値はグラフェンシートのそれと比べて小さいことを報告している．表 3-1 にも示しているように，SWCNT の軸方向の熱膨張係数は $-0.09 \times 10^{-5} K^{-1}$  であるのに対し，グラフェンシートの面内方向の熱膨張係数は $-0.3 \times 10^{-5} K^{-1}$  であり SWCNT に比べて小さい．SWCNT のフォノン分散関係を見ると，面外横音響モードのフォノン分枝が分割されており，グラフェンシートに比べて面外方向への格子振動が小さいことが，負のグリーンアイゼン定数値が減少した要因であると考えられる．グラフェンシートと SWCNT との間で認められるグリーンアイゼン定数値の差異は，グラフェンシ

ートを円筒状に巻いたことによるものであり、SWCNT の直径の減少に伴い負のグリューンアイゼン定数は小さくなる。一方、SWCNT の長さが増大すると負のグリューンアイゼン定数は増大することを合わせて報告している。

上記の報告は SWCNTs を対象としたものであるが、MWCNTs の熱膨張係数は、これまでに X 線回折法により半径方向の熱膨張係数に関する実験評価は行われているものの<sup>(20)-(24)</sup>、軸方向においては検討されていない。本研究は、MWCNTs の軸方向の熱膨張係数が負の値を示すことを実験的に明らかにした初めての報告である。本実験では 400 K 以下の温度領域において複合材料の MWCNTs の配向方向に対する熱膨張係数の測定を行い、複合則から推定される MWCNTs の軸方向の熱膨張係数は  $-2.6 \times 10^{-5} - -1.0 \times 10^{-5}$  であることを示した。MWCNTs の軸方向における熱収縮挙動は、上述の SWCNTs ならびにグラフェンシートと同様のメカニズムで生じていると推察される。この値は、既往の研究で報告されている値に比べて小さいものの、本研究で明らかにした MWCNTs の軸方向における熱収縮挙動は、理論的計算やシミュレーションにより報告されている結果と矛盾しない。

MWCNTs をエポキシ樹脂に配合することにより、MWCNTs の配向方向に対して複合材料は熱収縮することが明らかとなり、熱膨張係数の大きな材料と複合材料を組み合わせた積層材料を作製することで変位特性が大きなアクチュエータを作製することができる可能性が示された。

### 3.4 結言

本章では、MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導特性と熱膨張係数の評価ならびにアクチュエータ材料設計のための複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築することを主目的とし、複合材料の電気伝導率の測定ならびに熱膨張係数の測定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) MWCNTs の配向性と高い添加量に起因して、作製した複合材料は既往の CNT アクチュエータを構成する複合材料に比べて高い電気伝導特性を有することがわかった。
- (2) MWCNTs の添加により、複合材料 (MWCNTs の配向方向に対して平行方向) の熱膨張係数は MWCNT 未添加のエポキシ樹脂比べて小さくなることが認められた。本研究の実験条件においては、複合材料は負の熱膨張係数を有しており、MWCNT 添加量の増加に伴い複合材料の熱膨張係数は小さくなる傾向が認められた。
- (3) 複合材料の熱膨張係数と第 2 章で得られた MWCNTs のヤング率を用いることで、MWCNTs の軸方向の熱膨張係数は負の値を有していることが明らかとなり、その値は  $-2.6 \times 10^{-5} - -1.0 \times 10^{-5}$  であることが推定された。さらに、推定した MWCNTs の熱膨張係数を用いることで、複合材料の熱膨張係数を推定することが可能となった。

## 参考文献

- (1) P.D. Bradford, X. Wang, H. Zhao, J.P. Maria, Q. Jia and Y.T. Zhu, A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1980-1985.
- (2) Q.F. Chen, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding, *Carbon*, **48** (2010) 260-266.
- (3) Q.F. Chen, J.P. Wang, K.L. Jiang, Q.Q. Li and S.S. Fan, Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *Journal of Materials Research*, **23** (2008) 2975-2983.
- (4) C. Park, J.H. Kang, J.S. Harrison, R.C. Costen and S.E. Lowther, Actuating Single Wall Carbon Nanotube–Polymer Composites: Intrinsic Unimorphs, *Advanced Materials*, **20** (2008) 2074-2079.
- (5) S. Deshmukh and Z. Ounaies, Single walled carbon nanotube (SWNT)–polyimide nanocomposites as electrostrictive materials, *Sensors and Actuators A*, **155** (2009) 246-252.
- (6) L.Z. Chen, C.H. Liu, K. Liu, C.Z. Meng, C.H. Hu, J.P. Wang and S.S. Fan, Easy-Operable Bending Actuator Based on Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composites, *ACS Nano*, **5** (2011) 1588-1593.
- (7) Y. Hu, G.F. Wang, X.M. Tao and W. Chen, Low-Voltage-Driven Sustainable Weightlifting Actuator Based on Polymer–Nanotube Composite, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212** (2011) 1671-1676.
- (8) Y. Hu, W. Chen, L.H. Lu, J.H. Liu and C.R. Chang, Electromechanical actuation with controllable motion based on a single-walled carbon nanotube and natural biopolymer composite, *ACS Nano*, **4** (2010) 3498-3502.
- (9) L.Z. Chen, C.H. Liu, C.H. Hu and S.S. Fan, Electrothermal actuation based on carbon nanotube network in silicone elastomer, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 263104.
- (10) C. Bartholome, A. Derré, O. Roubeau, C. Zakri and P. Poulin, Electromechanical properties of nanotube–PVA composite actuator bimorphs, *Nanotechnology*, **19** (2008) 325501.
- (11) V. Palme, J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Janes, E. Lust and A. Aabloo, Impact of carbon nanotube additives on carbide-derived carbon-based electroactive polymer actuators, *Carbon*, **50** (2012) 4351-4358.
- (12) N. Terasawa, N. Ono, K. Mukai, T. Koga, N. Higashi and K. Asaka, High performance polymer

- actuators based on multi-walled carbon nanotubes that surpass the performance of those containing single-walled carbon nanotubes Effects of ionic liquid and composition, *Sensors and Actuators B*, **163** (2012) 20-28.
- (13) D. Hull and T.W. Clyne. An introduction to composite materials. (Cambridge University Press, 1996).
- (14) T. Ogasawara, S.Y. Moon, Y. Inoue and Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology*, **71** (2011) 1826-1833.
- (15) N.R. Raravikar, P. Keblinski, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, L.S. Schadler, and P.M. Ajayan Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **66** (2002) 235424.
- (16) P.K. Shelling and P. Keblinski, Thermal expansion of carbon structures, *Physical Review B*, **68** (2003) 035425.
- (17) Y.K. Kwon, S. Berber and D. Tomanek, Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes, *Physical Review Letters*, **92** (2004) 015901.
- (18) H. Jiang, B. Liu, Y. Huang and K.C. Hwang, Thermal Expansion of Single Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Engineering Materials and Technology*, **126** (2004) 265-270.
- (19) C. Li and T.W. Chou, Axial and radial thermal expansions of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **71** (2005) 235414.
- (20) Y. Yoshida, High-temperature shrinkage of single-walled carbon nanotube bundles up to 1600 K, *Journal of Applied Physics*, **87** (2000) 3338-3341.
- (21) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu, Thermal Expansion of Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT) bundles: X-ray diffraction studies, *Physical Review B*, **64** (2001) 241402.
- (22) F.Y. Wu and H.M. Cheng, Structure and Thermal Expansion of Multi-Walled Carbon Nanotubes before and after High Temperature Treatment, *Journal of Applied Physics*, **38** (2005) 4302-4307.
- (23) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima and H. Suematsu, Multiwalled Carbon Nanotubes Grown in Hydrogen Atmosphere: An X-ray Diffraction Study, *Physical Review B*, **64** (2001) 073105.
- (24) S. Bandow, Radial Thermal Expansion of Purified Multiwall Carbon Nanotubes Measured by X-ray Diffraction, *Japanese Journal of Applied Physics*, **36** (1997) 1403-1405.



## 第 4 章

# 熱アクチュエータの作製とアクチュエータ特性評価

### 4.1 緒言

第 2 章では、配向 MWCNTs を用いることで、複合材料のヤング率を向上させることに成功し、剛性の高いアクチュエータを作製することが可能であることが示された。また、第 3 章では、複合材料の熱膨張係数は、MWCNTs の配向方向において負の値を有することが明らかとなり、熱膨張係数の大きな材料と複合材料による積層材料を作製することで片持はり構造のアクチュエータの曲げ変形量を大きくできる可能性が示された。これらの知見に加えて、アクチュエータ材料の変位量と発生力を設計するための複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の推定モデルの構築を行った。本章では、これらの推定モデルを用いて大きな変位と発生力を発現させるためのアクチュエータ材料の設計指針を構築する。ここで得られた知見に基づき、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を用いた積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに周波数との関係を実験的に評価することに加えて発生力の推定を行う。

### 4.2 アクチュエータ材料の設計指針

#### 4.2.1 積層はりによるアクチュエータ材料の作製

本研究では、材料特性の異なる 2 種類の材料を用いた積層片持はり構造を有する熱アクチュエータ材料を作製した。ここでは、本章で作製するアクチュエータ材料の作製方法に関する概要について記述する。なお、作製方法の詳細は 4.3 節で説明する。図 4-1 に本章で作製したアクチュエータ材料の概略図を示す。アクチュエータ特性評価の供試体は、MWCNT/エポキシ複合材料にそれぞれアルミニウム箔、ステンレス箔ならびにポリフェニレンサルファイド樹脂フィルム（以降、PPS フィルムと表記）を接着した 2 層の積層材料である（図 4-1a）。作製した積層材料から短冊型の積層はりならびに U 字型の積層はりの 2 種類のアクチュエータ材料を作製した（図 4-1b）。本章では、前者のアクチュエータ材料を短冊型アクチュエータ、後者のアクチュエータ材料を U 字型アクチュエータと呼ぶこととする。前者の短冊型アクチュエータでは、固定端の電極部との接触抵抗を低減する目的で、複合材料の表面に金コーティングを施し、自由端には直径 0.03 mm の銅線を銀ペーストを用いて接着した。後者の U 字型アクチュエータにおいても、同様の理由で複合材料の表面に金コーティングを施した。

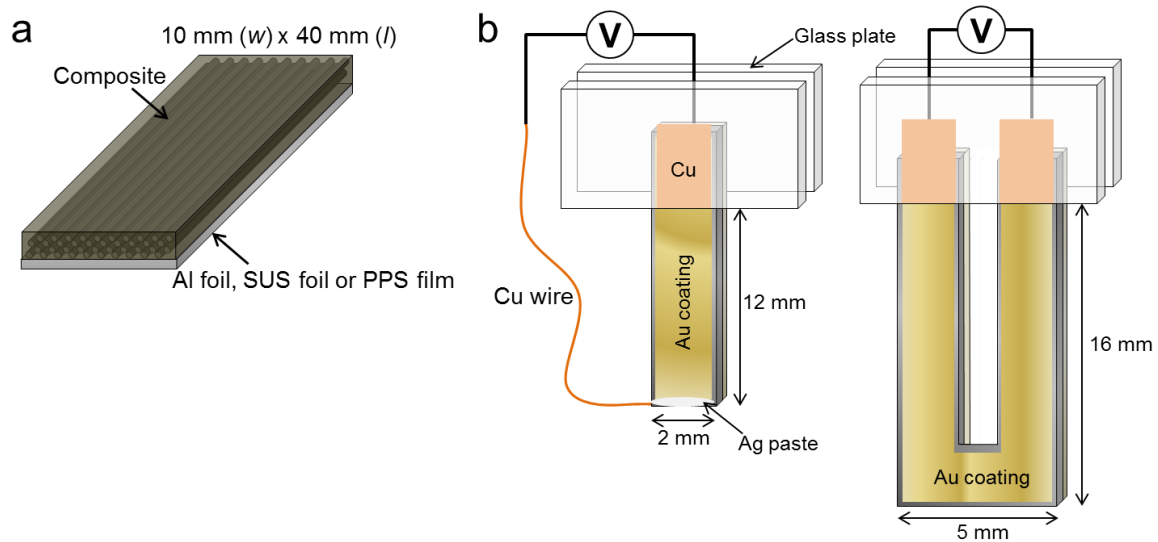


Fig. 4-1 Schematic of the (a) laminated material for actuator property measurements and (b) the designed strip-shaped actuator and U-shape actuator.

また、いずれの試験片においても、銅電極を接着したガラス板で試験片の一端を固定した。電圧は金コーティング層を介して複合材料層にのみ印加し、当該層が発熱層として機能する。

#### 4.2.2 積層はりの熱膨張による曲げ変形量と発生力の推定

電圧を印加することによって発生するジュール熱により生じる積層片持はりのたわみ量と発生力の計算方法について記述する。片持はり先端の曲げによる変位量は曲率半径を考慮することで求められる。図 4-2 に異なる熱膨張係数を有する 2 つの材料を接着させた積層はりに温度変化が発生した際に生じる曲げ変形の様子を示す。図中の  $E_1$  ならびに  $E_2$  は材料 1 ならびに材料 2 のヤング率、 $t_1$  ならびに  $t_2$  は厚さ、 $\alpha_1$  ならびに  $\alpha_2$  は熱膨張係数である。なお、ここでは  $\alpha_1 > \alpha_2$  とし、試料の幅は  $w$  で同一とする。本研究では、材料 1 が金属箔、材料 2 が複合材料に相当する。

片持はりのたわみ量  $\delta$  が長さ  $L$  ならびに曲率半径  $R$  に対して十分に小さいとき、三角形の相似により以下の関係が成り立つ (図 4-2a)。

$$\begin{aligned} L : \delta &= R : L/2 \\ \therefore \delta &= \frac{L^2}{2R} \end{aligned} \quad (4-1)$$

したがって、片持はりのたわみ量は曲率半径を求めることで算出することができる。また、

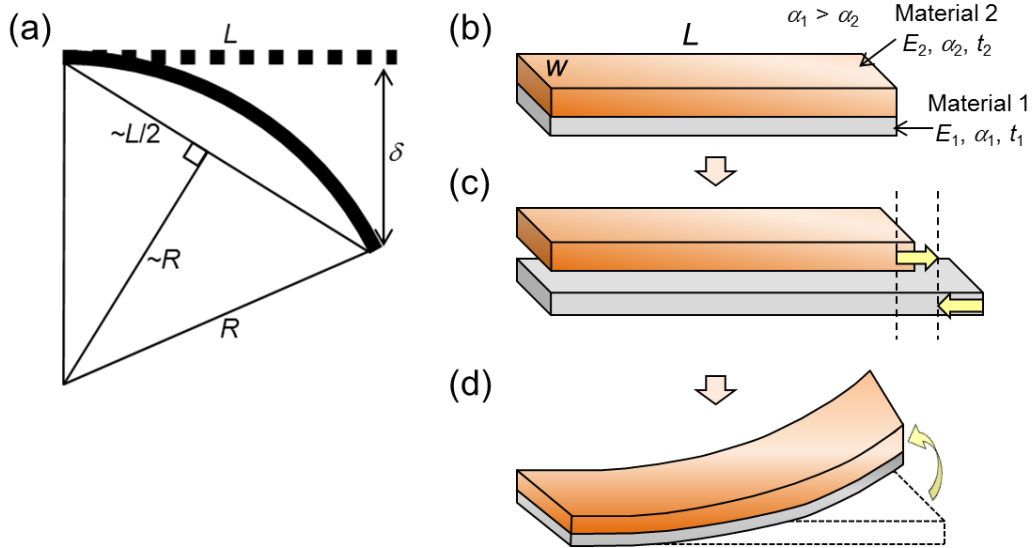


Fig. 4-2 Schematic of the (a) curvature of a cantilever, (b–d) bimaterial cantilever bending upon incident heat.

モーメントと曲率半径との関係は以下の式で表される。

$$\frac{1}{R} = \frac{M}{EI} \quad (4-2)$$

次に、積層はりに働く熱応力  $P$  について考える。2つの材料が自由に変形できる、すなわち両材料が接着されていないとき、熱ひずみはそれぞれ  $\alpha \Delta T$  増大する。しかしながら、実際には2つの材料は接着しており変形を拘束するため、材料1は圧縮の力学的ひずみ、材料2は引張りの力学的ひずみが発生し、両材料の接合面に発生するひずみが等しくなる。したがって、積層はりに働く熱応力  $P$  は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \alpha_1 \Delta T_1 - \frac{P}{E_1 w t_1} &= \alpha_2 \Delta T_2 + \frac{P}{E_2 w t_2} \\ P &= \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{\frac{1}{E_1 w t_1} + \frac{1}{E_2 w t_2}} \end{aligned} \quad (4-3)$$

中立面では応力は0なので、中立面から見たモーメントを求める。材料1に働く引張モーメント  $M_1$  ならびに材料2に働く圧縮モーメント  $M_2$  は以下の式4-4と式4-5で表され、モーメントの総和  $M$  は式4-6で表される。

$$M_1 = w \int_{-y_a}^{t_1 - y_a} -\frac{P}{w t_1} y dy = -\frac{1}{2} (t_1 - 2y_a) P \quad (4-4)$$

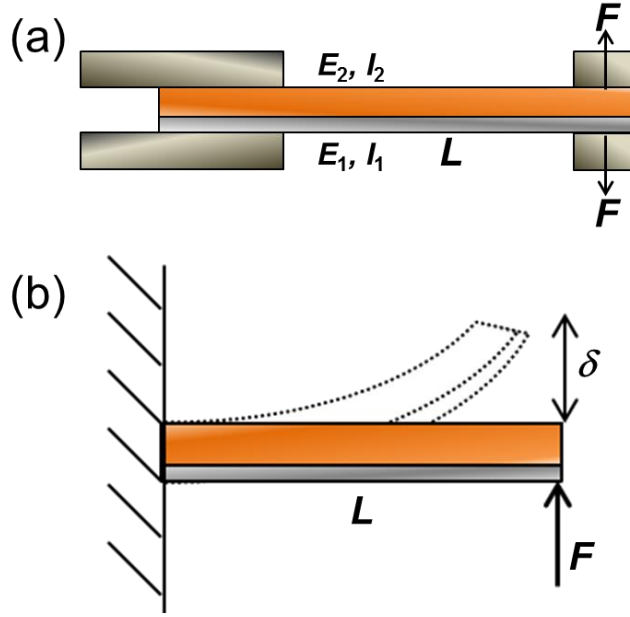


Fig. 4-3 Schematic configuration for the (a) generative force of the actuator and (b) deflection of a cantilever under loaded at its tip.

$$M_2 = w \int_{t_1 - y_a}^{t_1 + t_2 - y_a} \frac{P}{wt_2} y dy = \frac{1}{2t_2} \{ (t_1 + t_2 - y_a)^2 - (t_1 - y_a)^2 \} P \quad (4-5)$$

$$M = M_1 + M_2 = \frac{P}{2} (t_1 + t_2) \quad (4-6)$$

したがって、式 4-1–式 4-6 より、片持はりのたわみ量  $\delta$  は以下の式で表される。

$$\delta = \frac{L^2}{2R} = \frac{ML^2}{2(E_1 I_1 + E_2 I_2)} = \frac{(t_1 + t_2)L^2}{4(E_1 I_1 + E_2 I_2)} \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{\frac{1}{E_1 w t_1} + \frac{1}{E_2 w t_2}} \quad (4-7)$$

ここで、 $I_1$  ならびに  $I_2$  はそれぞれの材料の断面 2 次モーメントであり、以下の式で表される。

$$I_1 = w \int_{-y_a}^{t_1 - y_a} y^2 dy = \frac{w}{3} \{ (t_1 - y_a)^3 + y_a^3 \} \quad (4-8)$$

$$I_2 = w \int_{t_1 - y_a}^{t_1 + t_2 - y_a} y^2 dy = \frac{w}{3} \{ (t_1 + t_2 - y_a)^3 - (t_1 - y_a)^3 \} \quad (4-9)$$

また、 $y_a$  は片持はりの最下部を原点としたときの中立面までの距離であり、以下の式で表される。

$$y_a = \frac{E_1 \int_0^{t_1} w t dt + E_2 \int_{t_1}^{t_1 + t_2} w t dt}{E_1 w t_1 + E_2 w t_2} = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 \{ (t_1 + t_2)^2 - t_1^2 \}}{2(E_1 t_1 + E_2 t_2)} \quad (4-10)$$

次に、発生力について考える．図 4-3 に発生力の概念図を示す．発生力はアクチュエータの両端を変位拘束した際にアクチュエータ先端に発生する力となる (図 4-3a)．本研究では、熱膨張により生じる発生力は、式 4-7 で算出されるたわみ量が片持はり先端に集中荷重を負荷したときに生じるたわみ量と同じであると仮定して (図 4-3b), 以下の式を用いて算出した．

$$F = \frac{3\delta(E_1 I_1 + E_2 I_2)}{L^3} \quad (4-11)$$

また、曲げ変形を生じた片持はり凸側の最外表面での最大引張ひずみならびに凸側の固定端に生じる最大引張応力は以下の式を用いて算出した．

$$\varepsilon = \frac{2y_a}{L^2} \delta \quad (4-12)$$

$$\sigma = \frac{My_a}{I_1 + I_2} \quad (4-13)$$

ここで、複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数と積層はりの曲げ変形量ならびに発生力との関係について考える．図 4-4 に複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数と式 4-7 ならびに式 4-11 を用いて算出した積層はりの曲げ変形量ならびに発生力との関係を示す．同図には、複合材料に接着する相手材がアルミニウム箔 (ヤング率 ; 70 GPa, 熱膨張係数 :  $2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )<sup>(1)</sup> の場合 (図中の黄色のグラフ) と, PPS フィルム (ヤング率: 3.2 GPa, 熱膨張係数:  $3.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) の場合 (図中の灰色のグラフ) の 2 条件の結果を示している．また、試験片幅は 2 mm, 長さは 12 mm, 複合材料層の厚さは 0.03 mm, アルミニウム箔ならびに PPS フィルムの厚さは 0.01 mm とし、温度変化を 100 K とした．図 4-4 より、ヤング率の大きい材料を複合材料に接着することで、ヤング率の小さい材料を複合材料に接着した場合に比べて積層はりの曲げ変形量ならびに発生力は大きくなることがわかる．したがって、曲げ変形量と発生力が大きなアクチュエータ材料を作製するためには、複合材料に接着する相手材はヤング率が大きな材料が有効であることがわかった．次に、複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数を固定し、複合材料に接着する金属箔のヤング率と熱膨張係数を変化させたときの積層はりの曲げ変形量と発生力の計算を行った．図 4-5 に複合材料に接着する相手材のヤング率ならびに熱膨張係数と式 4-7 ならびに式 4-11 を用いて算出した積層はりの曲げ変形量ならびに発生力との関係を示す．ここでは、MWCNTs を 14.1 vol.% 添加した複合材料のヤング率と熱膨張係数を用いて計算を行い、それらの値はそれぞれ 25.8 GPa と  $-0.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  である．また、同図には一般的な

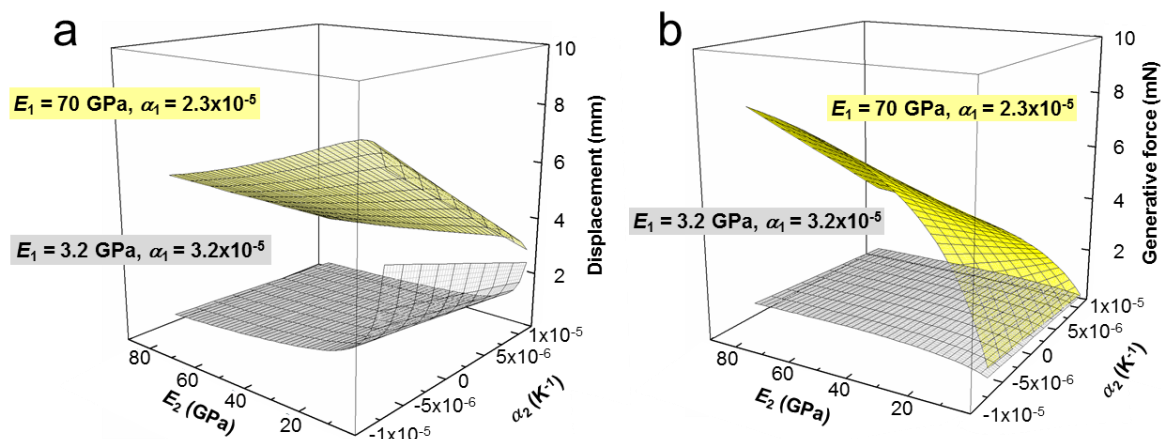


Fig. 4-4 (a) Displacement and (b) generative force of the tip of the laminated composites as functions of Young's modulus and thermal expansion coefficient of the composite layer.

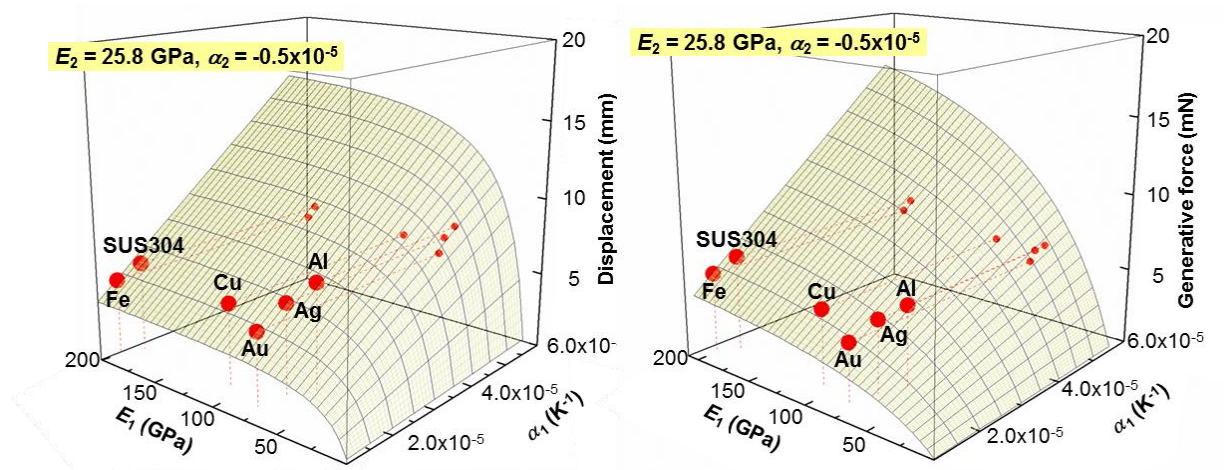


Fig. 4-5 (a) Displacement and (b) generative force of the tip of the laminated composites made with various metal materials as functions of Young's modulus and thermal expansion coefficient of the metal foil layer.

金属材料のヤング率と熱膨張係数を代入したときの計算値を赤点で示している．試験片寸法ならびに温度変化は上記と同一の条件で計算を行った．図 4-5 より，積層はりの曲げ変形量を増大させるためには，アルミニウムを選択した場合が最も有効であり，発生力を増大させるためには，ステンレスを選択した場合に最も有効であることがわかった．これらの結果から，本研究ではアルミニウム箔ならびにステンレス箔を複合材料に接着する相手材として選択した．また，参考試料として PPS フィルムを使用した積層はりを作製した．

### 4.3 実験方法

#### 4.3.1 複合材料と金属箔による積層材料の作製

複合材料の作製は、第2章で説明した複合材料の作製方法と同様に配向 MWCNT シートならびに剥離紙に塗布された未硬化エポキシ樹脂フィルムを出発原料に使用した。本章で使用した MWCNT シートの巻取り数は 50, 90 ならびに 214 回である。積層材料を作製するために複合材料の相手材料に用いた薄膜材料は、アルミニウム箔 (株式会社ニラコ, 厚さ 10  $\mu\text{m}$ ), ステンレス箔 (SUS304, 株式会社ニラコ, 厚さ 10  $\mu\text{m}$ ) ならびに PPS フィルム (東レ株式会社, 厚さ 16  $\mu\text{m}$ ) を使用した。複合材料/金属箔ならびに複合材料/樹脂フィルムの積層材料は以下の方法で作製した。まず, 剥離紙に塗布された未硬化のエポキシ樹脂フィルムと MWCNT シートを PTFE 製の板の上で重ねあわせ, 熱プレス機にて 90°C の温度条件で 3 分間加熱することで MWCNT シートにエポキシ樹脂を含浸させてプリプレグを作製した。得られたプリプレグから剥離紙を剥がした後に上述の薄膜材料を重ねあわせ, 熱プレス機を用いて 130°C, 約 1 MPa の条件で 90 分間加熱することで複合材料を作製した。本章で作製した積層材料の寸法は, 幅 20 mm, 長さ 40–50 mm, 厚さ 30–45  $\mu\text{m}$  である。アルミニウム箔ならびにステンレス箔を用いた積層材料における MWCNT の添加量は 13.4 vol.%, 14.4 vol.%, 25.1 vol.% ならびに 16.0 vol.%, 28.0 vol.% であり, PPS フィルムを用いた積層材料における MWCNT の添加量は 10.9 vol.% である。なお, ステンレス箔ならびに PPS フィルムを用いた積層材料では, 積層材料の作製時に複合材料とステンレス箔あるいは PPS フィルムとの熱膨張係数の差異に起因すると思われる反りが観察された。

#### 4.3.2 特性評価法

図 4-6–図 4-8 にそれぞれアクチュエータの曲げ変形量測定実験の模式図, レーザー寸法測定器による曲げ変形量測定の様子ならびにサーモグラフィによる複合材料層表面の温度測定の様子を示す。銅電極を接着したガラス板を用いて一端を固定した試験片をレーザー寸法測定器 (KEYENCE, LS-7600) の投光器と受光器との間に設置し, 電圧を印加することにより生じる試験片先端の曲げ変形量を測定した (図 4-7)。本研究で使用したレーザー変位計は, 図 4-7b に示すように試験片の影を投影して変位を測定している。投影図の中央には検出線が設けられており, この検出線と試験片の交点から投影図の上端あるいは下端までの距離 (図 4-7b の青線ならびに橙線) を測定し, 電圧を印加する前後の距離の差をアクチュエータの曲げ変形量 ( $\delta$ ) とした。短冊型の積層はりの寸法は, 幅 2 mm, 長さ 17 mm, 厚さ約 40  $\mu\text{m}$  で



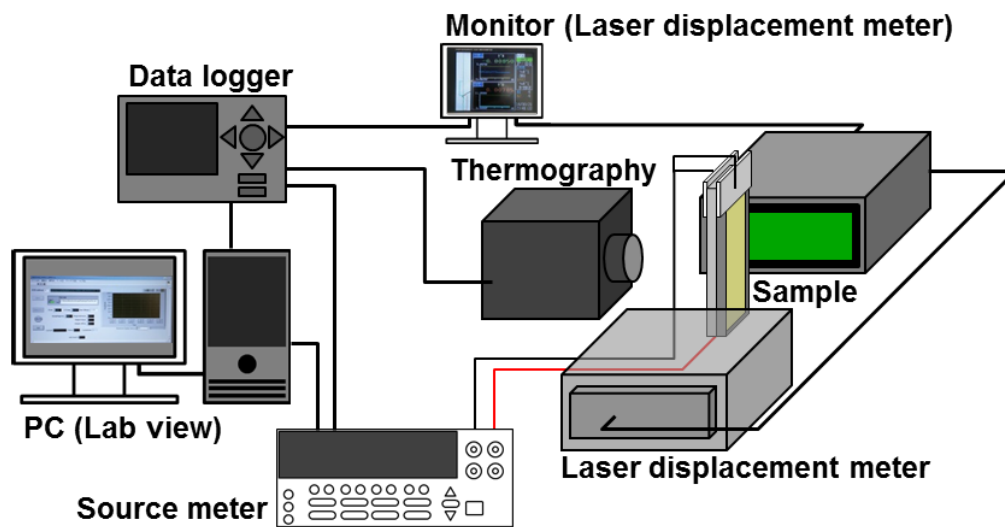


Fig. 4-6 Schematic of the actuation measurement setup.

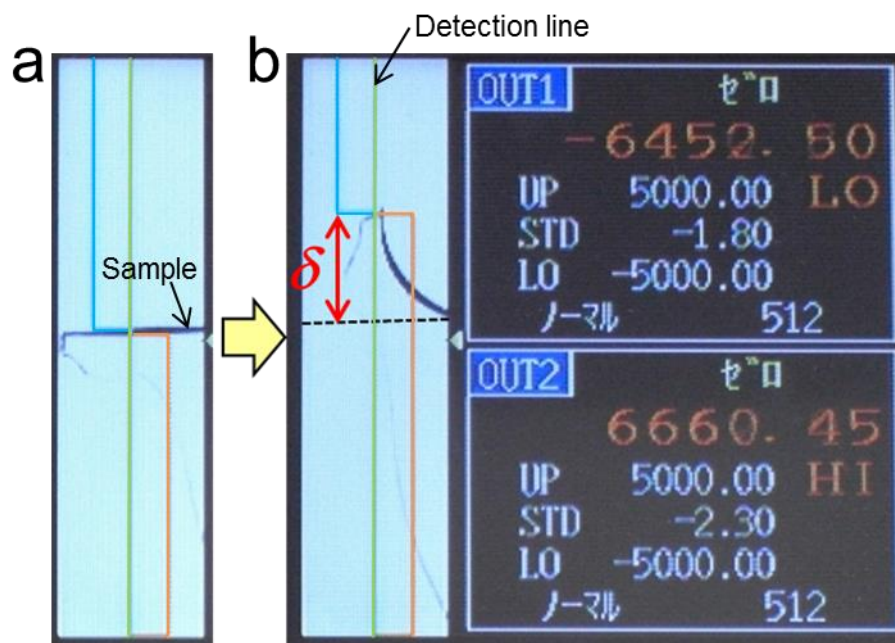


Fig. 4-7 Photographs of the bending motion of the actuator (a) before and (b) after voltage is applied.



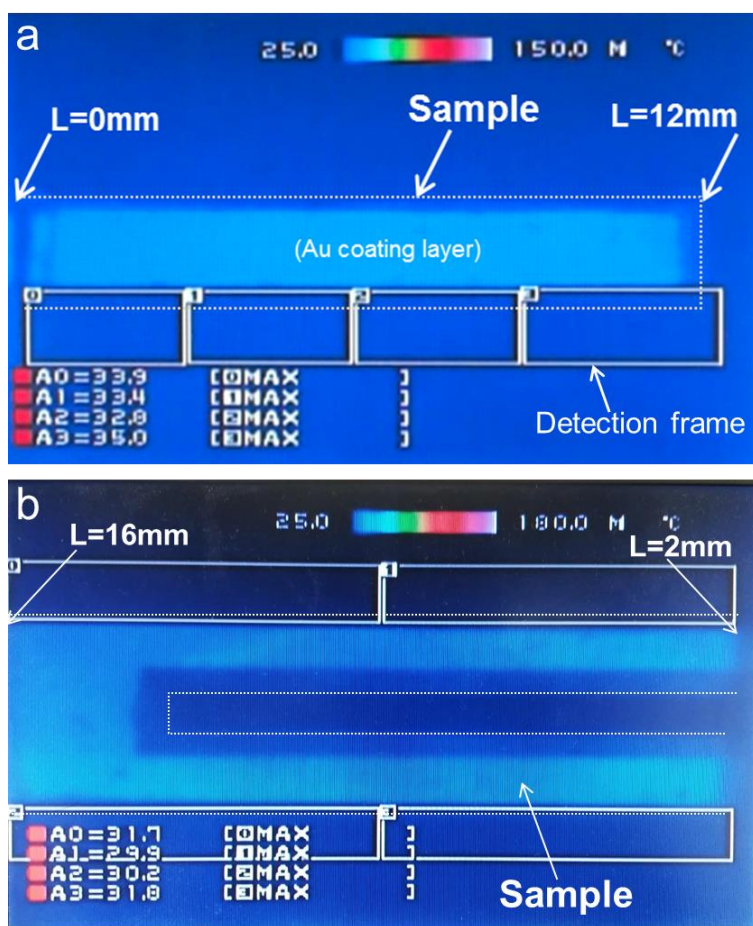


Fig. 4-8 Thermographic images of the (a) strip-shaped actuator and (b) U-shape actuator.

あり，U字型の積層はりの寸法は，幅 5 mm，長さ 20 mm，厚さ約 40  $\mu\text{m}$  である．ガラス板を用いて試験片を固定したときの片持はりの長さは，短冊型の積層はりでは 12 mm (なお，PPS フィルムを接着した試験片では 9 mm) であり，U 字型の積層はりでは 16 mm とした．電圧の印加はソースメーター (KEITHLEY, 2400 型) を用いて行い，Labview プログラムにて電圧の印加時間を制御した．なお，短冊型の積層はりにおける単一動作試験では，5 秒間電圧を印加した後，10 秒の間隔をおいて再度 5 秒間電圧を印加した．一方，U 字型の積層はりでは，10 秒間電圧を印加した後，10 秒の間隔をおいて再度 10 秒間電圧を印加した．また，複合材料層の表面温度をサーモグラフィ (Apiste, FSV-1200) を用いて測定した (図 4-8)．図中の白枠が温度の検出枠であり，検出枠内の最高温度を測定した．なお，複合材料の表面は金コーティングを施しているため，試験片側端の複合材料が露出している部分が検出枠内に入るようにサーモグラフィの位置を調整した．本研究では，異なる 4 ヶ所の温度変化を測定した．実験結果にて詳細を述べるが，試験片に電圧を印加すると複合材料層側に大きくたわむ様子が観察されており，サーモグラフィの位置を固定すると焦点が合わず，測定した温度の誤差

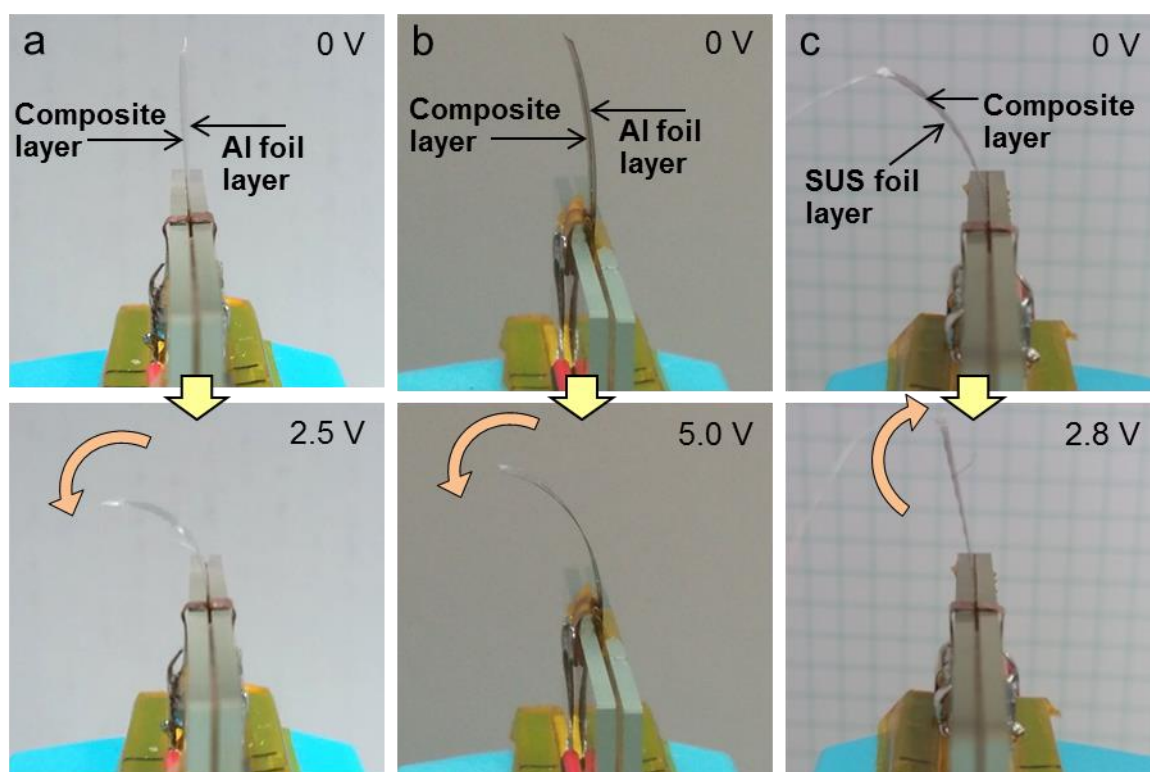


Fig. 4-9 Photographs of the actuator without (upper) and with an applied voltage (lower). (a) strip-shaped actuator consisting of composite containing 13.4 vol.% MWCNTs and Al foil, (b) U-shape actuator consisting of composite containing 13.4 vol.% MWCNTs and Al foil and (c) strip-shaped actuator consisting of composite containing 16.0 vol.% MWCNTs and SUS foil.

が大きくなる．そこで，電圧を数回繰返し印加し，その都度サーモグラフィの位置を移動させることで，試験片の固定端から自由端までの温度を測定した．印加電圧の範囲は試験片の表面温度がエポキシ樹脂のガラス転移点 (= 130°C) を超えない範囲とし，短冊型の積層はりでは 0.5–3.6 V，U 字型の積層はりでは 3.0–6.0 V の範囲内で実験を行った．試験片の曲げ変形量，試験片温度ならびに印加電圧値をデータロガー (GRAPHTEC, GL220) に記録した．

## 4.4 実験結果

### 4.4.1 アクチュエータの単一動作の評価

図 4-9 に短冊型の積層はりならびに U 字型の積層はりに電圧を印加した際の変形挙動を示す．いずれの試験片においても電圧を印加すると，複合材料層側に曲がる様子が観察され，配向 MWCNT を使用した複合材料によるアクチュエータの作製に成功した．ただし，上述したように，ステンレス箔ならびに PPS フィルムを用いた積層はりでは，積層材料の作製時に

複合材料とステンレス箔あるいは PPS フィルムとの熱膨張係数の差異に起因すると思われる反りが発生しており、電圧を印加することで直線状に変形する様子が観察された。図 4-10 ならびに図 4-11 に MWCNTs を 14.4 vol. % 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着した短冊型アクチュエータならびに U 字型アクチュエータの実験時間とアクチュエータの曲げ変形量ならびに印加電圧との関係を示す。なお、MWCNTs を 13.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着したアクチュエータ、MWCNTs を 13.4 vol.%, 14.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料にステンレス箔を接着したアクチュエータならびに MWCNTs を 10.9 vol.% 添加した複合材料に PPS フィルムを接着したアクチュエータの実験結果は付録に記載している。短冊型アクチュエータならびに U 字型アクチュエータのいずれにおいても電圧の印加とともに曲げ変形を生じ、電圧が 0 V になると元の位置に戻る挙動が繰り返し生じていることがわかる。なお、図中には記載していないが、複合材料表面の温度変化は曲げ変形量を表すグラフと同様の挙動を示していることを確認している。図 4-10b–図 4-10d に示されるように、印加電圧を増大させた場合においても同様の曲げ変形挙動が認められ、印加電圧の増大に伴い曲げ変形量は増大することがわかった。図 4-11e に例示されるように、同一試験中に曲げ変形量が小さいとき (8 回目ならびに 9 回目に電圧を印加したとき) がいくつかの試験片において認められた。上述のように、本研究では、図 4-12a に示すようにレーザー変位計の検出線と試験片との交点から投影図の上端あるいは下端までの距離を測定しており、電圧を印加する前後の距離の差からアクチュエータの曲げ変形量 ( $\delta$ ) を算出している。図 4-12b に示すように、印加電圧の増大により試験片が 90° に曲げ変形を生じると、レーザー変位計で測定される変位量が過小評価される場合がある (図 4-12b の青破線ならびに橙破線)。図 4-11e のように曲げ変形量が小さく測定されている場合においても、実際には毎回同程度の曲げ変形を生じていることを確認している。

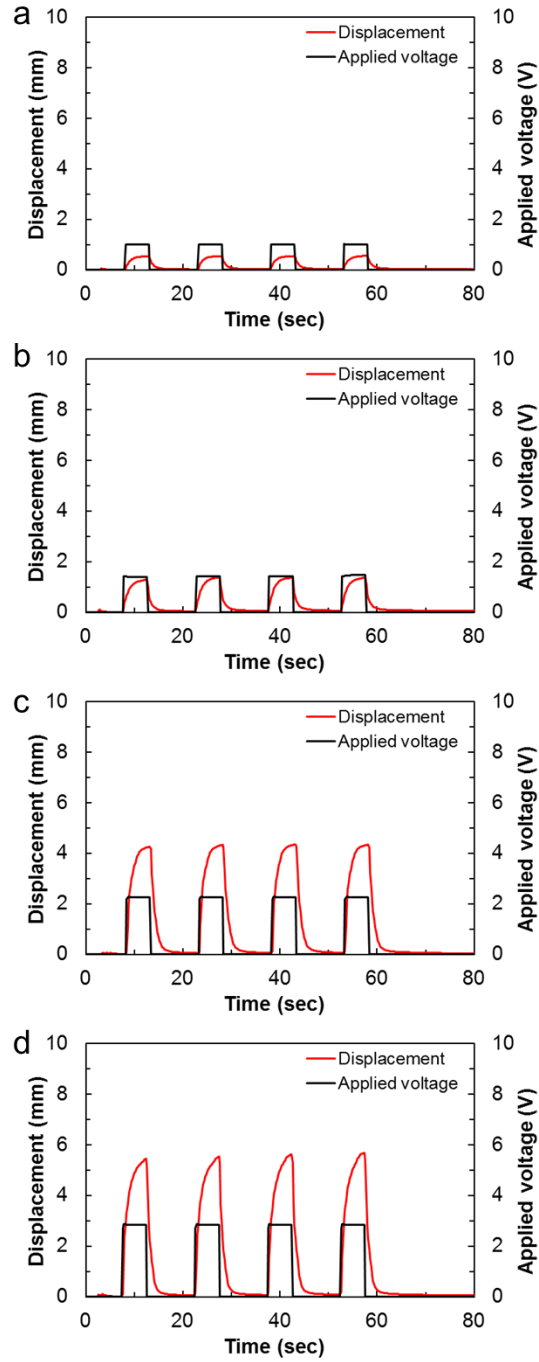


Fig. 4-10 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuators containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 1.0 V, (b) 1.4 V, (c) 2.3 V and (d) 2.9 V.

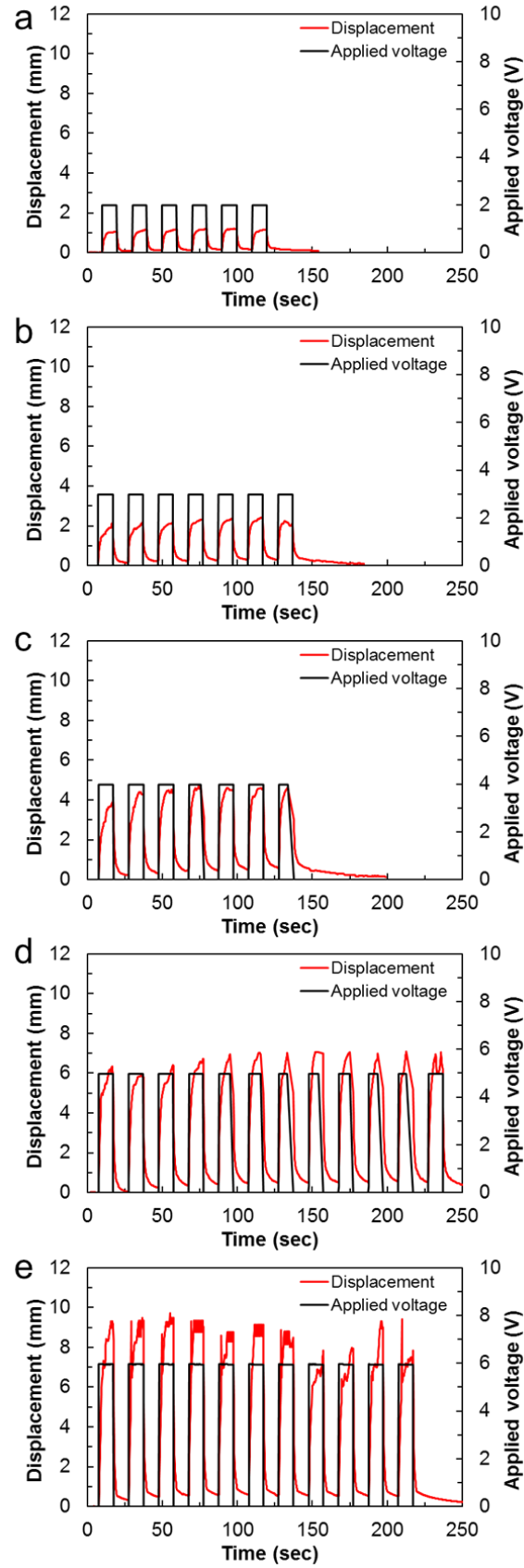


Fig. 4-11 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuators containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 2.0 V, (b) 3.0 V, (c) 4.0 V, (d) 5.0 V and (e) 6.0 V.

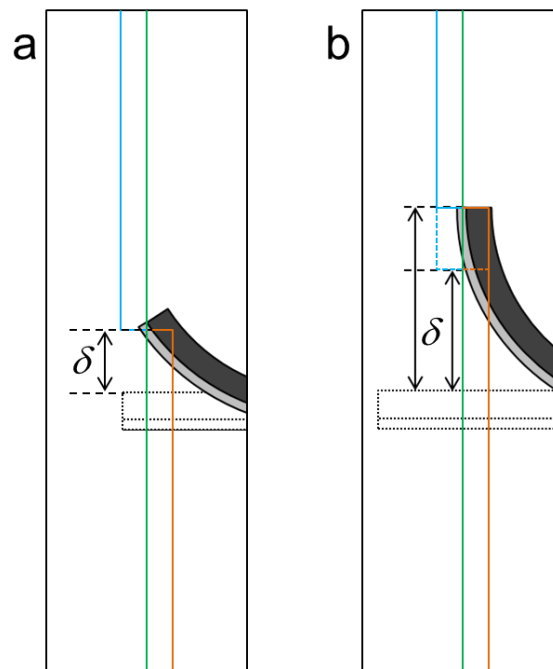


Fig. 4-12 Schematic of bending motion of the actuator under (a) low and (b) high applied voltage.

図 4-13 に上述した単一動作の実験における印加電圧と電流値の関係を示す．印加電圧の増加に伴い電流値は増大する傾向が認められた．図 4-13 に併記している近似直線の傾きは試験片の抵抗値を示しており，アルミニウム箔ならびにステンレス箔を接着した試験片のいずれにおいても，MWCNT 添加量の増加に伴い抵抗値は減少することがわかる．MWCNT 添加量が 13.4 vol.%, 14.4 vol.%ならびに 25.1 vol.%のアルミニウム箔を接着した短冊型アクチュエータの抵抗値は，それぞれ  $12.0\ \Omega$ ， $10.5\ \Omega$ ならびに  $8.3\ \Omega$ であり，MWCNT 添加量が 14.4 vol.%ならびに 25.1 vol.%のアルミニウム箔を接着した U 字型アクチュエータの抵抗値は，それぞれ  $22.8\ \Omega$ ならびに  $13.5\ \Omega$ であった．また，MWCNT 添加量が 16.0 vol.%と 28.0 vol.%のステンレス箔を接着した短冊型アクチュエータの抵抗値ならびに MWCNT 添加量が 10.9 vol.%の PPS フィルムを接着した短冊型アクチュエータの抵抗値は，それぞれ  $7.4\ \Omega$ ， $6.0\ \Omega$ ならびに  $10.5\ \Omega$ であった．MWCNT 添加量の増加に伴う抵抗値の減少は，第 3 章で示したように複合材料の電気伝導率の増大に起因するものである．アルミニウム箔を接着したアクチュエータに比べてステンレス箔を接着したアクチュエータの抵抗値が小さいのは，ステンレス箔を接着した試験片を構成している複合材料の MWCNT 添加量がアルミニウム箔を接着した試験片のそれに比べて多いことが原因であると考えられる．また，U 字型アクチュエータは電極間距離が短冊型アクチュエータに比べて長いことに起因して抵抗値が大きいと考えられる．

図 4-14 に短冊型アクチュエータと U 字型アクチュエータにおける、サーモグラフィによる複合材料表面の温度変化を示す。いずれの試験片も MWCNTs を 14.4 vol.% 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着した試験片であり、図 4-14b ならびに図 4-14d に示す画像は、短冊型アクチュエータでは 2.9 V、U 字型アクチュエータでは 6.0 V の電圧を印加した際のものである。実験方法でも述べたように、試験片に電圧を印加すると複合材料層側に大きくたわむため、サーモグラフィの位置を固定すると焦点が合わず、測定した温度の誤差が大きくなる。そこで、電圧を数回繰返し印加し、その都度サーモグラフィの位置を移動させることで試験片の固定端から自由端までの温度を測定しており、同図では 4 枚の画像を繋ぎ合わせて試験片全体の温度変化を示している。また、電圧を印加すると試験片の端部において温度上昇が観察される。これは複合材料表面に金コーティングを施していることに起因する。短冊型アクチュエータでは、固定端付近で温度変化が小さいものの、おおよそ試験片全体の温度が均質に上昇している様子が観察された、一方、U 字型積層はりでは、図中の上側のはりに比べて下側のはりの温度が低い様子が観察された。これらの観察結果は、MWCNT 添加量や複合材料に接着する相手材が異なる試験片においても同様の傾向が認められた。

ここで、上記の実験結果をまとめる。図 4-15 ならびに図 4-16 に印加電圧ならびに温度変化とアクチュエータの曲げ変形量との関係を示す。なお、同図には、実験値を二次関数 ( $y = ax^2$ ) あるいは一次関数 ( $y = ax$ ) で最小二乗近似を行った近似曲線を併記している。いずれの試験片においても曲げ変形量は印加電圧の 2 乗に比例して増大することが認められた。印加電圧は 10 V 以下であり、本研究で作製したアクチュエータは低電圧で駆動可能であることがわかった。また、図 4-16 より、アクチュエータの曲げ変形量は温度変化に比例して増大することが認められた。電圧の印加に伴うジュール加熱による熱膨張や熱収縮は印加電圧の 2 乗ならびに温度変化に比例する。したがって、本研究で作製したアクチュエータ材料は複合材料の熱収縮ならびに複合材料に接着した相手材料の熱膨張が主たる駆動メカニズムであると考えられる。



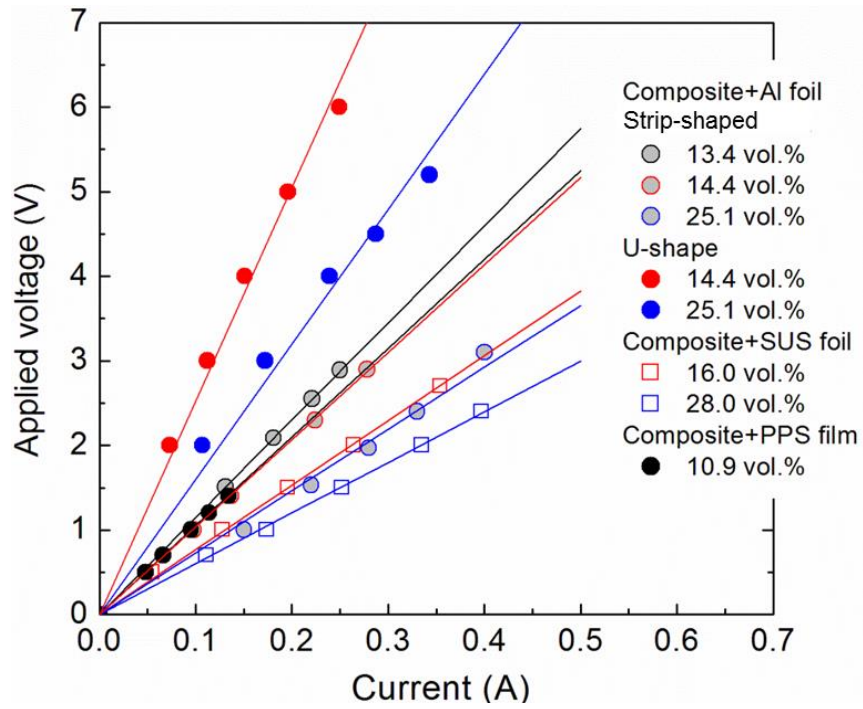


Fig. 4-13 Voltage-current curves of the actuators.

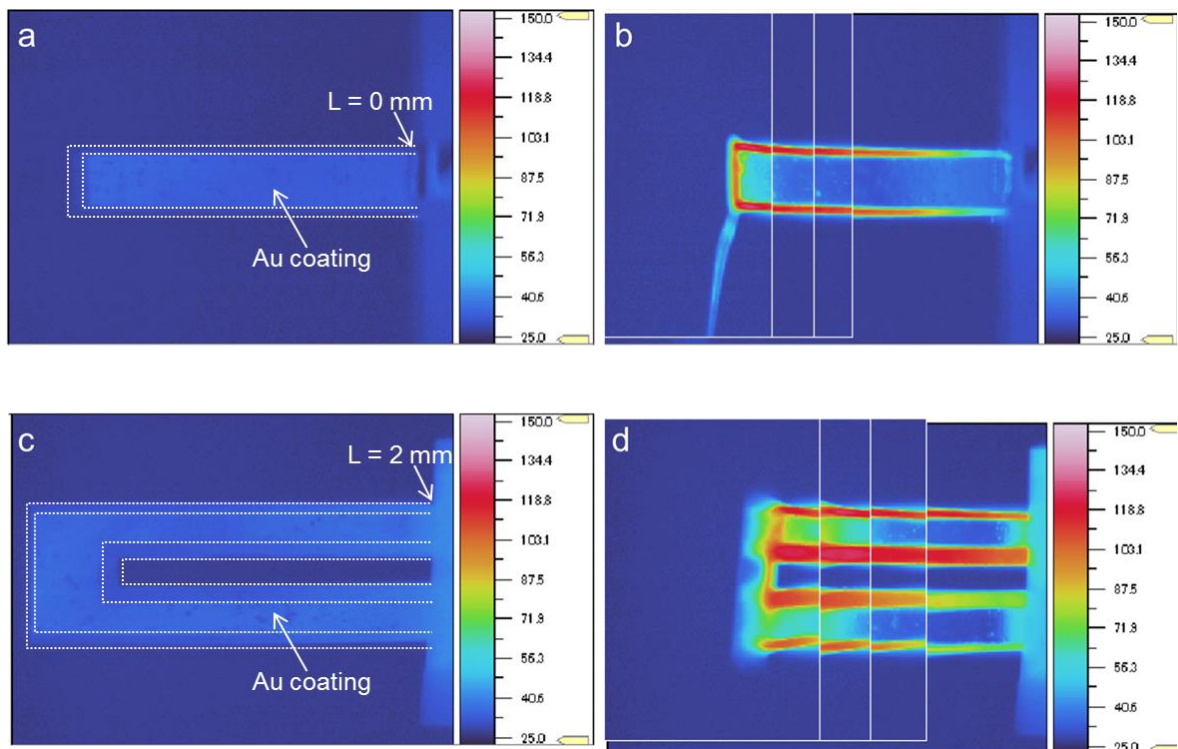


Fig. 4-14 Thermographic images of the (a, b) strip-shaped actuator and (c, d) U-shape actuator before and after applying voltage.



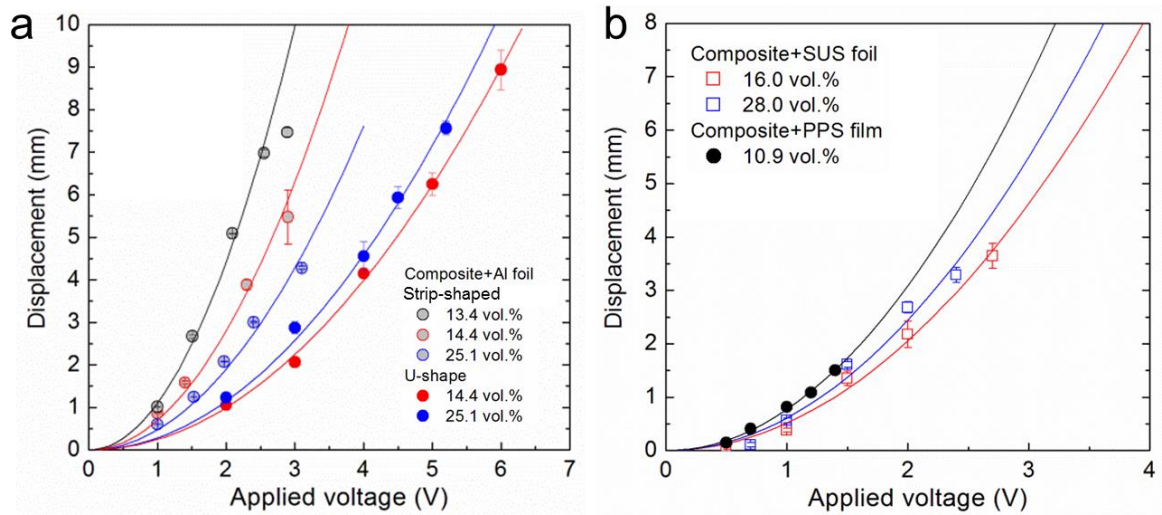


Fig. 4-15 Relationship between displacement of the actuator and applied voltage, (a) composite/Al foil strip-shaped actuators and U-shape actuators, (b) composite/SUS foil strip-shaped actuators and composite/PPS film strip-shaped actuators.

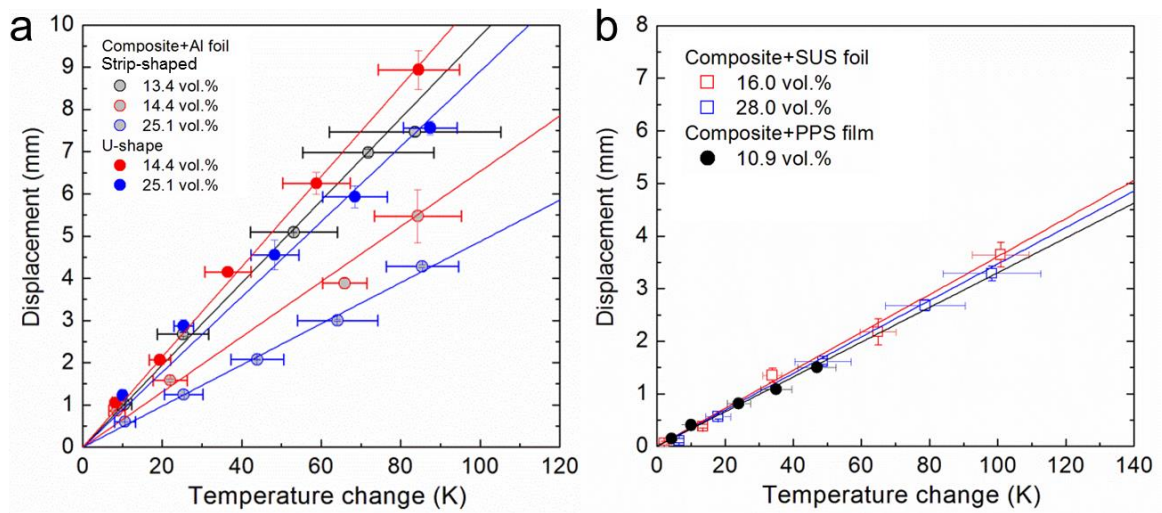


Fig. 4-16 Relationship between displacement of the actuator and temperature change, (a) composite/Al foil strip-shaped actuators and U-shape actuators, (b) composite/SUS foil strip-shaped actuators and composite/PPS film strip-shaped actuators.

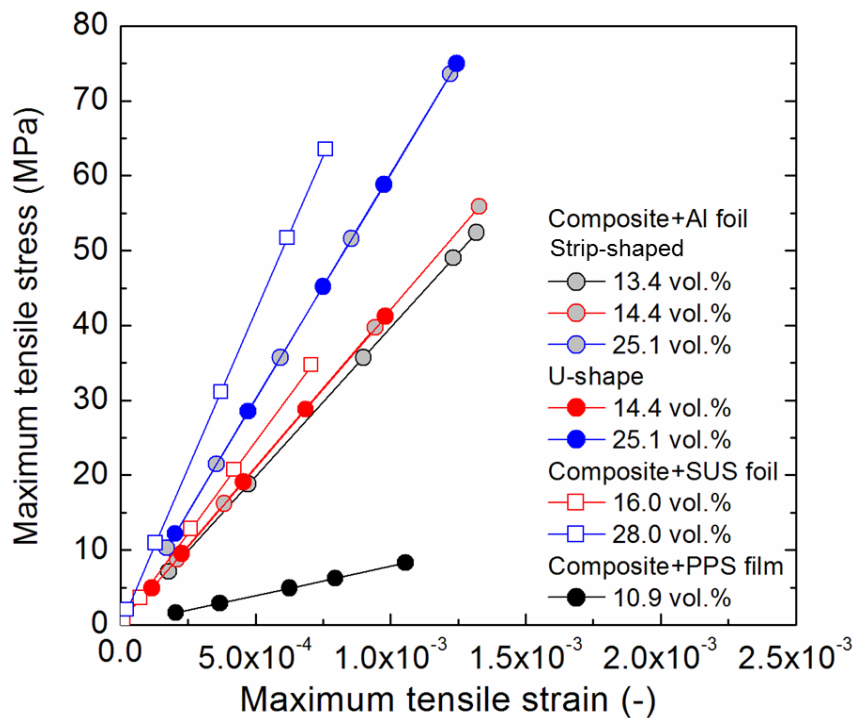


Fig. 4-17 Relationship between maximum tensile stress and maximum tensile strain.

本研究では複合材料に接着する相手材に金属箔を使用していること、ならびにアクチュエータは金属箔に引張ひずみが生じる方向に曲げ変形を生じていることから、アクチュエータに大きな曲げ変形が生じた際に、金属箔では塑性変形が生じることが考えられる。式 4-12 ならびに式 4-13 を用いてアクチュエータの凸側最外表面（複合材料に接着した相手材の表面）における最大引張ひずみと最大引張応力を算出した。図 4-17 に最大引張ひずみと最大引張応力との関係を示す。いずれの試験片においても、引張応力と引張ひずみは線形的に増大していることが認められる。これは印加電圧の増加に伴い曲げ変形量が増大することに起因する。引張応力は、MWCNTs を 25.1 vol.% ならびに 28.0 vol.% 添加したアクチュエータで大きく 65–75 MPa 程度であり、引張ひずみは最大で 0.13% 程度であった。第 2 章で述べた複合材料の引張試験と同様の実験を行って得られたアルミニウムならびにステンレス (SUS304) の降伏応力は、それぞれ 50 MPa 程度と 1700 MPa 程度であり、ステンレス箔を接着したアクチュエータに発生する引張応力は SUS304 の降伏応力に比べて十分に小さい。一方、アルミニウム箔を接着したアクチュエータに発生する引張応力は、アルミニウムの降伏応力に比べて大きな値となっている。本研究では、ジュール加熱によるアクチュエータの温度変化は均質であり、曲げ変形は曲率半径が一定の円弧状であることを仮定している。しかしながら、図 4-14 に示すように、短冊型アクチュエータならびに U 字型アクチュエータのいずれにおいても、

アクチュエータの固定端近傍の温度が自由端に比べて低いことが観察されている。したがって、固定端では自由端近傍に比べて熱ひずみは小さく、固定端に発生する引張応力は図 4-17 に示す値に比べて小さいと考えられる。また、塑性変形が生じるとアクチュエータが初期位置に戻らない現象が発生すると考えられるが、本実験では図 4-10 ならびに図 4-11 に示すように試験終了後にアクチュエータが初期位置へ戻る現象が認められている。したがって、本研究で行った実験の範囲内では、複合材料に接着したアルミニウム箔ならびにステンレス箔は塑性変形を生じていないと考えられる。

次に、上述の実験結果と式 4-7 を用いて算出される推定値との比較を行った。計算に用いた複合材料のヤング率と熱膨張係数は、第 2 章と第 3 章で得られた推定モデルに各アクチュエータ材料の MWCNT 添加量の値を代入することで求めた。図 4-18 ならびに図 4-19 にアルミニウム箔、ステンレス箔ならびに PPS フィルムを接着した積層材料の MWCNT 添加量と計算に用いたヤング率ならびに熱膨張係数の関係を示す。MWCNTs を 13.4 vol.%, 14.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着した積層材料のヤング率ならびに熱膨張係数は、それぞれ 30.9 GPa と  $-1.9 - 0.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 33.0 GPa と  $-1.9 - 0.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ならびに 55.6 GPa と  $-2.3 - 0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であった。MWCNTs を 16.0 vol.% ならびに 28.0 vol.% 添加した複合材料にステンレス箔を接着した積層材料のヤング率ならびに熱膨張係数は、それぞれ 36.4 GPa と  $-2.0 - 0.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ならびに 61.7 GPa と  $-2.3 - 0.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であった。また、MWCNTs を 10.9 vol.% 添加した複合材料に PPS フィルムを接着した積層材料のヤング率ならびに熱膨張係数は、25.6 GPa と  $-1.7 - 0.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であった。これらの値を式 4-7 に代入することで、曲げ変形量の推定値を算出した。なお、アルミニウム箔、ステンレス箔ならびに PPS フィルムのヤング率と熱膨張係数はそれぞれ  $70 \text{ GPa}^{(1)}$  と  $2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1(1)}$ ,  $197 \text{ GPa}^{(1)}$  と  $1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1(2)}$  ならびに  $3.2 \text{ GPa}^{(3)}$  と  $3.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  とした。なお、PPS フィルムの熱膨張係数は、第 3 章で行った熱膨張係数測定実験と同様の実験を行って得られた結果である。図 4-20–図 4-22 に温度変化とアクチュエータの曲げ変形量との関係における推定値と 4.4.1 節で得られた実験値との比較を示す。図中の赤線が実験値であり、黒実線は熱膨張係数の下限値を用いたときの推定値、黒破線は熱膨張係数の上限値を用いたときの推定値である。複合材料の熱膨張係数の上限値を用いた推定値は、実験値を良く表現していることが認められた。一方、MWCNT 添加量が 25.1 vol.% の短冊型アクチュエータや、14.4 vol.% の U 字型アクチュエータでは実験値と推定値との間に差異が認められた。本研究では、複合材料と複合材料に接着した相手材

である金属箔ならびに PPS フィルムの温度変化が同一，すなわち式 4-7 において  $\Delta T_1 = \Delta T_2$  であることを仮定している．しかしながら，本研究の実験条件では，複合材料層が発熱層として機能しており，金属箔ならびに PPS フィルムは熱伝導によって発熱する．したがって，金属箔ならびに PPS フィルムは複合材料に比べて温度変化が小さいことが予想され，これに伴い推定値に比べて実験値が小さくなったことが考えられる．また，図 4-14 に示すように，短冊型アクチュエータでは固定端近傍の温度変化が自由端に比べて小さい様子が認められており，U 字型アクチュエータでは図中の上側のはりに比べて下側のはりの温度変化が小さいことが観察されている．MWCNT 添加量が 14.4 vol.% の U 字型アクチュエータでは，温度が高いはりが温度の低いはりに比べて大きく変位し，アクチュエータ全体がねじれるように曲げ変形する様子が観察されている．したがって，U 字型アクチュエータでは，温度変化が小さい方のはりがアクチュエータ全体の曲げ変形を抑制している可能性が考えられる．

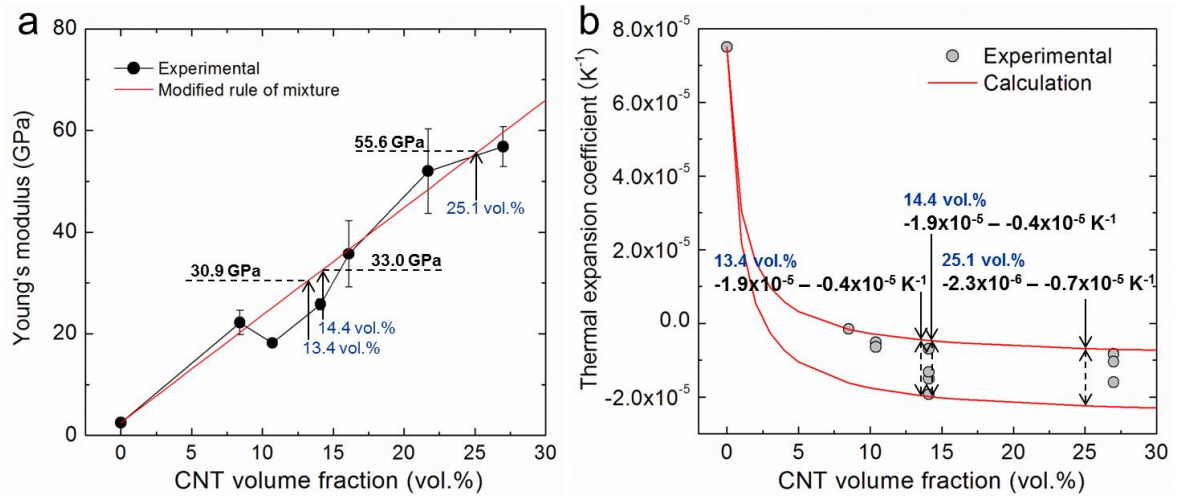


Fig. 4-18 Relationship between (a) Young's modulus and (b) thermal expansion coefficient of the composites and MWCNT volume fraction. Black arrows indicate the both properties of the composite/Al foil strip-shaped actuators and U-shape actuators.

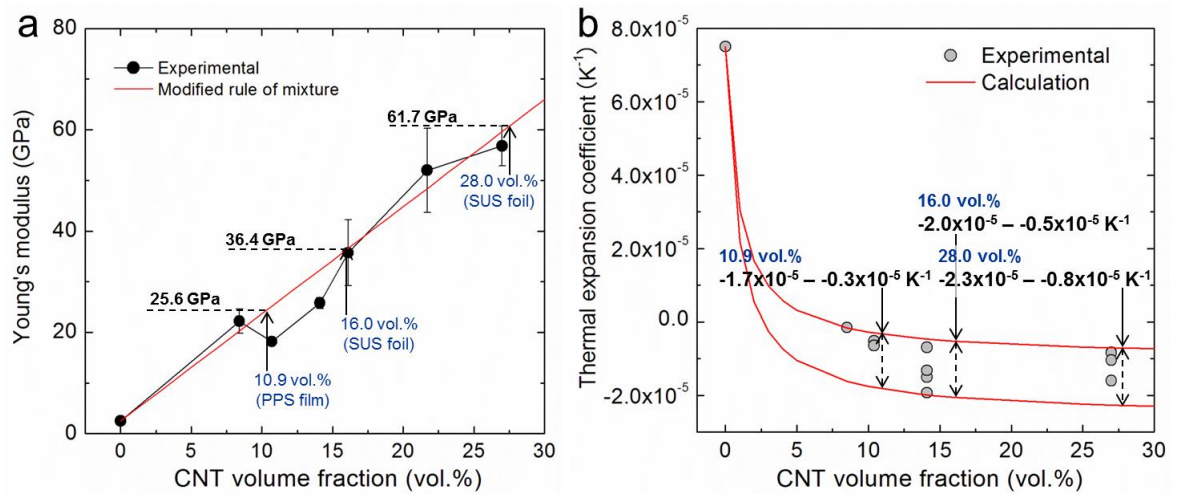


Fig. 4-19 Relationship between (a) Young's modulus and (b) thermal expansion coefficient of the composites and MWCNT volume fraction. Black arrows indicate the both properties of the composite/SUS foil and composite/PPS film strip-shaped actuators.

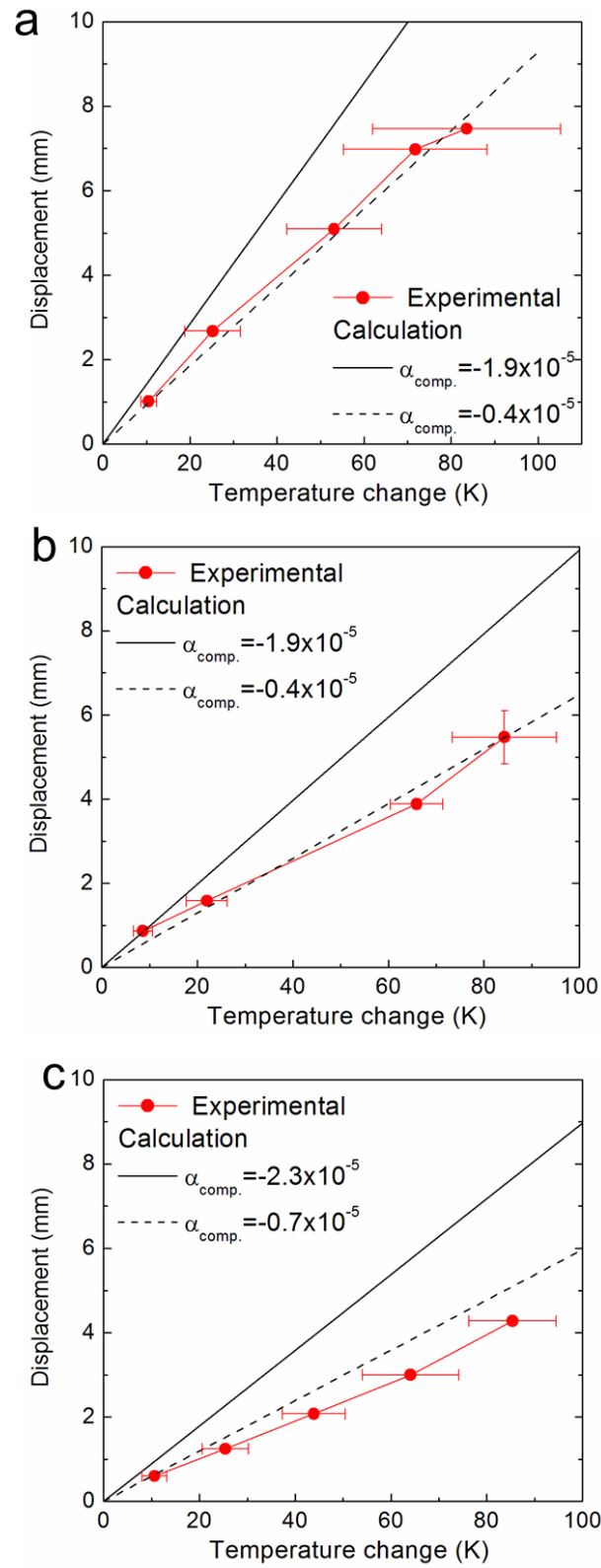


Fig. 4-20 Relationship between displacement of the composite/Al foil strip-shaped actuators and temperature change. MWCNT volume fraction ;(a) 13.4 vol.%, (b) 14.4 vol.% and (c) 25.1 vol.%.

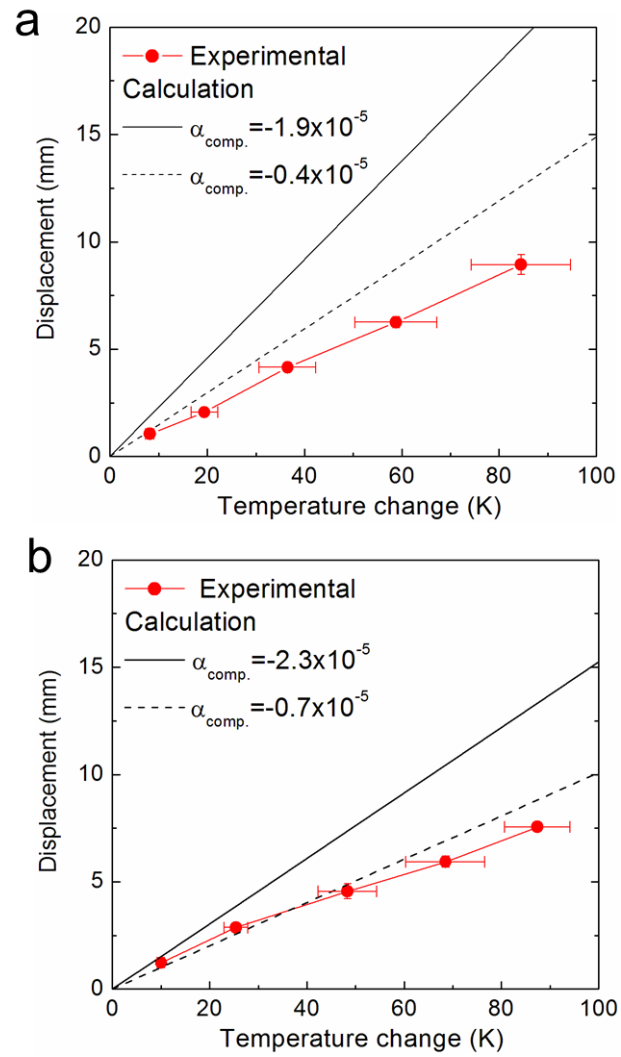


Fig. 4-21 Relationship between displacement of the composite/Al foil U-shape actuators and temperature change. MWCNT volume fraction ;(a) 14.4 vol.% and (b) 25.1 vol.%.

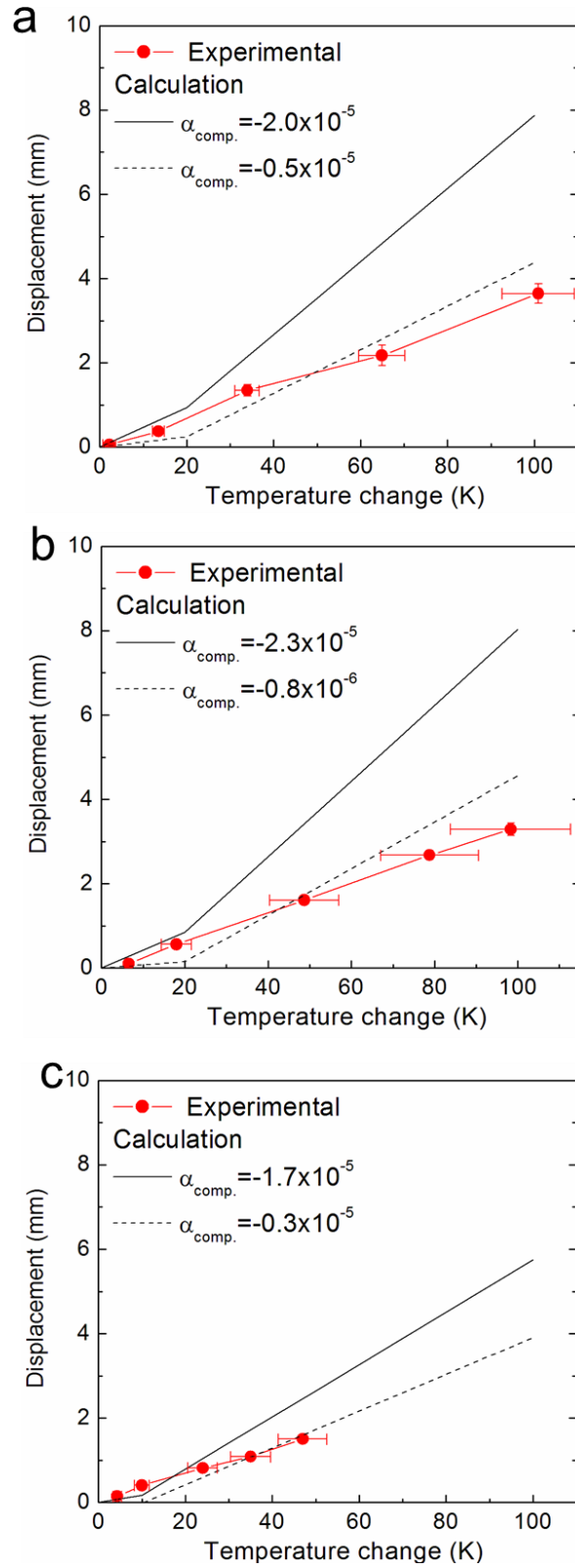


Fig. 4-22 Relationship between displacement of the (a, b) composite/SUS foil strip-shaped actuators and (c) composite/PPS film strip-shaped actuator and temperature change. MWCNT volume fraction ;(a) 16.0 vol.%, (b) 28.0 vol.% and (c) 10.9 vol.%.



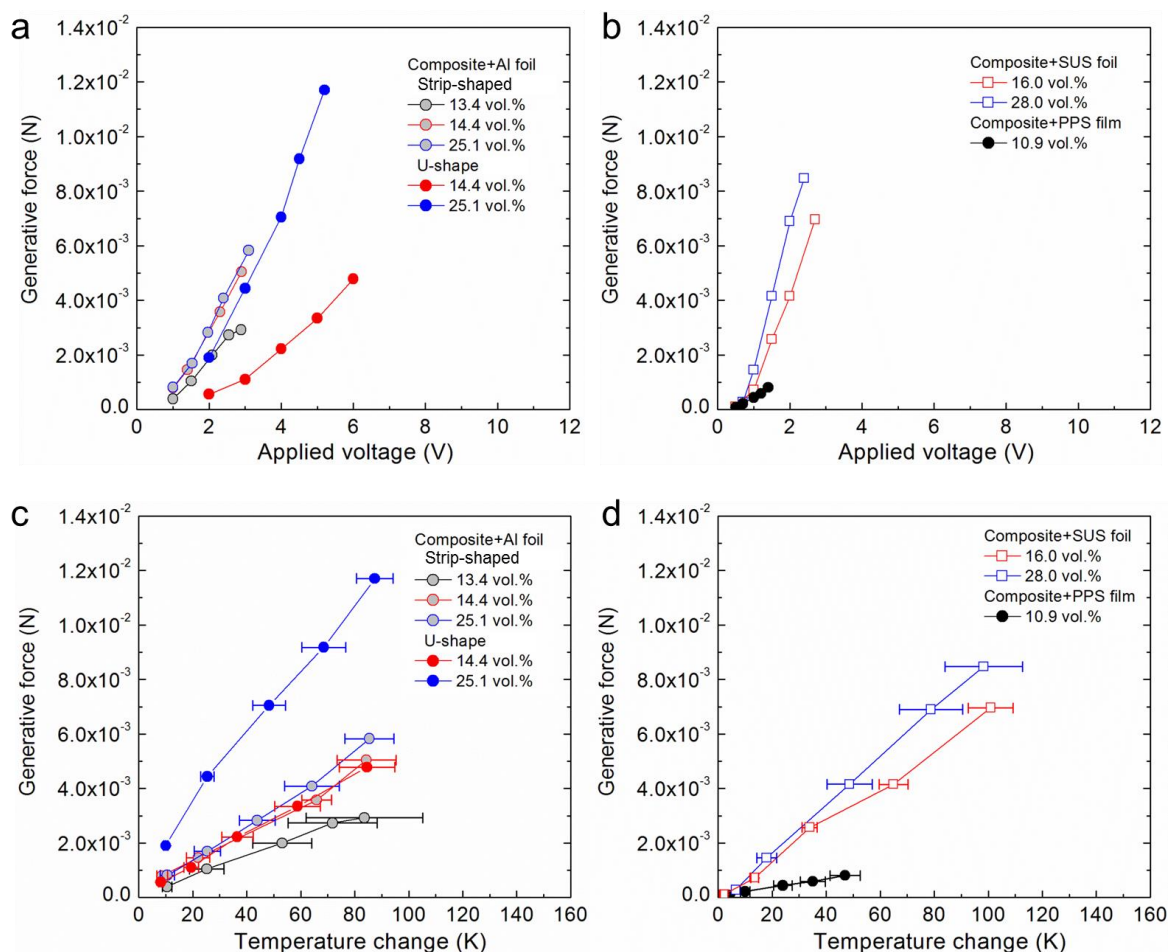


Fig. 4-23 (a, b) Relationship between generative force and applied voltage. (c, d) Relationship between generative force and temperature change.

#### 4.4.2 アクチュエータの発生力の推定

アクチュエータの出力特性を評価するためには、発生力の定量評価が必要である。そこで、ここでは発生力の計算を行った。発生力は、アクチュエータの両端を固定した際に発生する力となる。そこで、本研究では 4.4.1 節の曲げ変形量測定実験で認められた曲げ変形量 $\delta$ を元の位置まで戻すのに必要な力を式 4-11 を用いて計算した。図 4-23 に印加電圧ならびに温度変化と発生力との関係を示す。いずれの試験片においても、発生力は印加電圧の 2 乗ならびに温度変化に比例して増大する傾向が認められた。MWCNTs を 25.1 vol.% 添加した U 字型アクチュエータは、短冊型アクチュエータに比べて発生力が高い。これは U 字型アクチュエータの試験片幅 (= 5 mm) が短冊型アクチュエータのそれ (= 2 mm) に比べて大きいことに起因すると考えられる。一方、MWCNTs を 14.4 vol.% 添加した U 字型アクチュエータは短冊型アクチュエータと同程度の発生力であった。これは U 字型アクチュエータの試験片厚さ (= 34

$\mu\text{m}$ ) が短冊型アクチュエータのそれ ( $= 41 \mu\text{m}$ ) に比べて薄いことに起因していると考えられる。短冊型アクチュエータならびに U 字型アクチュエータのいずれにおいても MWCNT 添加量の増大, すなわち複合材料のヤング率の増大に伴い発生力は増大することが認められた。また, 短冊型アクチュエータの結果に注目すると, PPS フィルムを接着した積層材料, アルミニウム箔を接着した積層材料, ステンレス箔を接着した積層材料の順に発生力が増大しており, 複合材料に接着する相手材のヤング率の増大に伴い発生力が増大することがわかった。

#### 4.4.3 アクチュエータの周期動作の評価

アクチュエータの周期動作の評価では, 上述の単一動作の実験で行った各試験片での最大電圧において, 印加電圧の周波数を変化させた実験を行った。図 4-24 ならびに図 4-25 に実験時間とアクチュエータの曲げ変形量ならびに印加電圧との関係を示す。なお, MWCNTs を 13.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着したアクチュエータ, MWCNTs を 13.4 vol.%, 14.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料にステンレス箔を接着したアクチュエータならびに MWCNTs を 10.9 vol.% 添加した複合材料に PPS フィルムを接着したアクチュエータの実験結果は付録に記載している。また, 図 4-26 に印加電圧の周波数とアクチュエータの振幅ならびに発生力との関係を示す。印加電圧の周波数を増大させた場合においても, 電圧の印加とともに試験片は曲げ変形を生じ, 電圧が 0V になると変位が減少する挙動が繰返し生じていることがわかる。周波数が 0.2 Hz 以下のとき, 4.4.2 節の単一動作実験と同様に, 電圧が 0 V になると試験片は初期位置に戻る様子が観察された。しかしながら, 周波数が増大すると試験片が初期位置に戻る前に再び電圧が印加されて変位が増大する挙動が繰返し生じ, 実験を終了すると初期位置に戻る様子が観察された。いずれの試験片においても, 周波数の増大に伴い振幅は小さくなることが認められた。周波数の増大に伴う発生力の低下は振幅の減少に起因するものである。しかしながら, 本実験における周波数の範囲内 ( $\leq 2.5 \text{ Hz}$ ) では, 印加電圧に追従してアクチュエータが曲げ変形を生じる様子が観察された。本研究で作製したアクチュエータの駆動源は熱であるため, 周波数の増大によって電圧の印加時間が短くなる。したがって, 同一の印加電圧では周波数の増大に伴い振幅が減少すると考えられる。

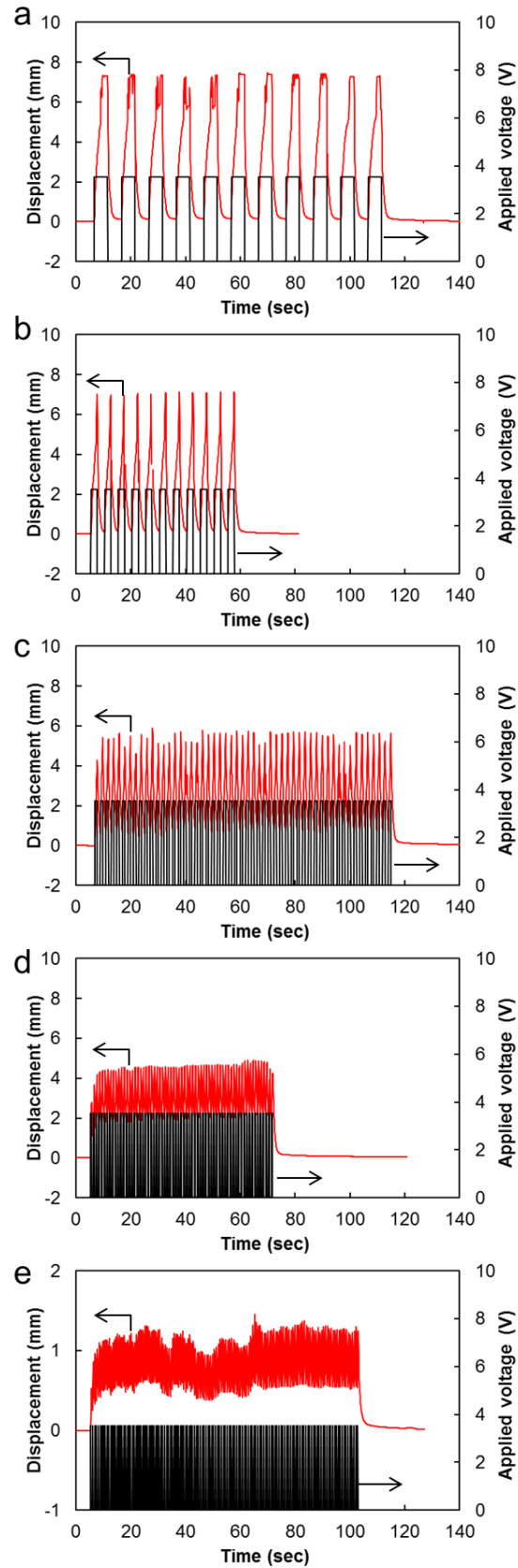


Fig. 4-24 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuators containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 3.6 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

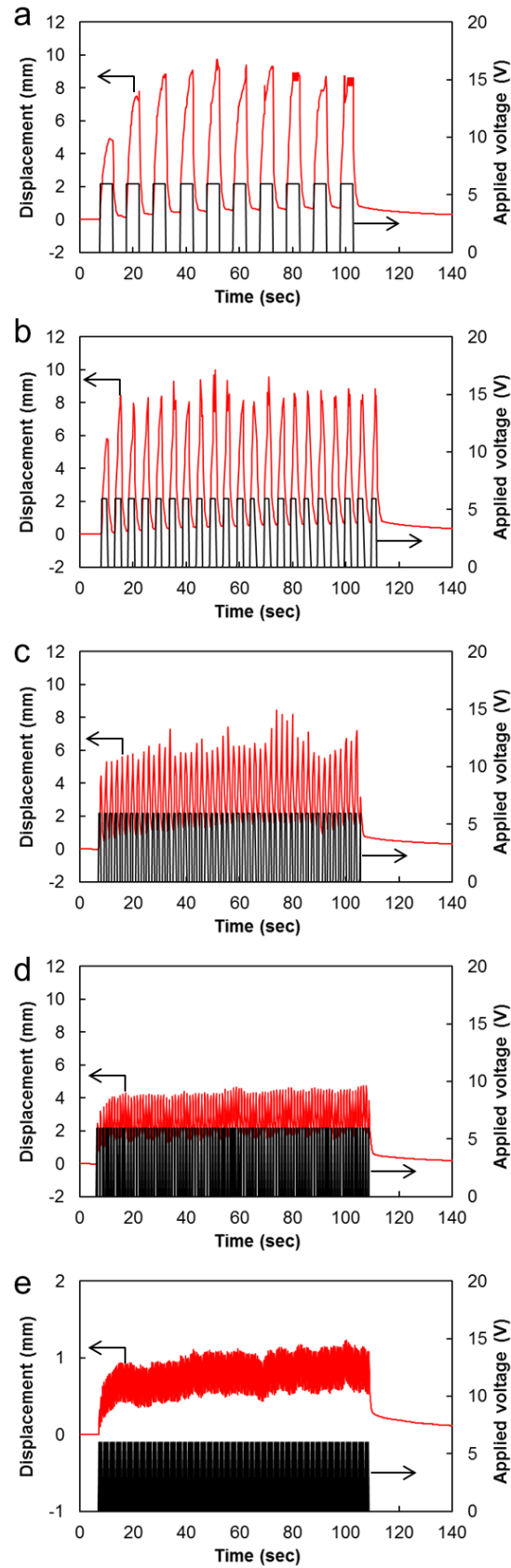


Fig. 4-25 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuators containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 6.0 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

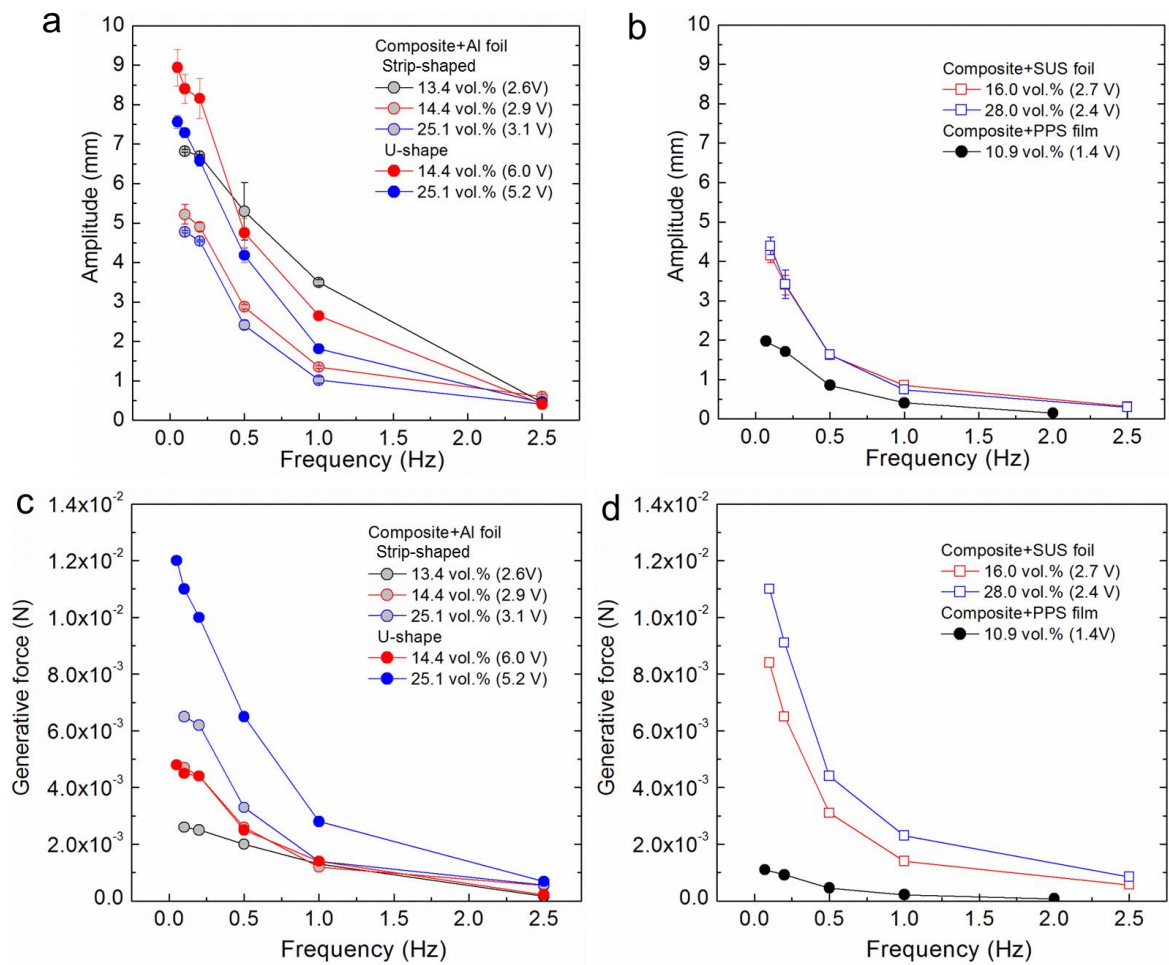


Fig. 4-26 (a, b) Relationship between amplitude of and frequency. (c, d) Relationship between generative force and frequency.

## 4.4 結言

本章では、第2章ならびに第3章で得られた複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の推定モデルを用いることで大きな変位と発生力を発現させるためのアクチュエータ材料の設計指針を構築した。得られた知見に基づき、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を用いた積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに周波数との関係の実験的評価と発生力の推定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 材料力学的解析により、複合材料に金属箔を接着した積層材料を作製することでアクチュエータの曲げ変形量と発生力を大きくすることができると推定された。
- (2) 配向 MWCNTs を配合した複合材料と金属箔を接着した積層片持はりに電圧を印加することで複合材料層側に曲がる変形が観察され、配向 MWCNT/エポキシ複合材料によるアクチュエータの作製に成功した。
- (3) 曲げ変形量は印加電圧の2乗ならびに温度変化に比例して増大することが認められ、電圧の印加に伴うジュール加熱による複合材料の熱収縮ならびに複合材料に接着した相手材料の熱膨張が主たる駆動メカニズムであることが示された。また、10 V 以下の低電圧で mm オーダーの駆動が可能であることがわかった。
- (4) 開発材料において推定される発生力は、複合材料ならびに金属箔のヤング率の増大に伴い大きくなることがわかった。
- (5) 曲げ変形量は印加電圧の周波数の増大に伴い減少するものの、本実験における周波数の範囲内 ( $\leq 2.5$  Hz) では印加電圧に追従することが認められた。

## 参考文献

- (1) 国立天文台編，理科年表，(丸善出版，2015)。
- (2) ステンレス協会ホームページ (<http://www.jssa.gr.jp/>)。
- (3) 塩田一馬，津田皓正，小笠原俊夫，文淑英，仲本兼悟，小川武史，蓮沼将太，島村佳伸，井上翼，配向カーボンナノチューブ/PPS 複合材料の試作と力学特性評価，第1回カーボンナノチューブコンポジットワークショップ講演要旨集，(2013)。

## 第 5 章

# アクチュエータ特性チャートに基づく性能評価

### 5.1 緒言

第 4 章では、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を用いた熱アクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに曲げ変形量と周波数との関係の実験的評価と発生力の推定を行った。アクチュエータの曲げ変形量は印加電圧の 2 乗ならびに温度変化に比例して増大しており、複合材料の熱収縮ならびに複合材料に接着した相手材料の熱膨張が主たる駆動メカニズムであることが示された。また、開発材料は 10 V 以下の低電圧で駆動することがわかった。また、複合材料にヤング率の大きな金属箔を接着することで、樹脂フィルムを接着したアクチュエータに比べて大きな曲げ変形量と発生力を有することがわかった。本章では、これまでに報告されている CNT 複合材料アクチュエータについて総括するとともに、アクチュエータ特性チャートに基づき、第 4 章で作製したアクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能の比較を行う。また、仕事量が最大となるアクチュエータの寸法条件を検討する目的で、第 4 章で作製したアクチュエータの曲げ変形量の測定結果と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の実験結果に基づいて、アクチュエータの曲げ変形、発生力ならびに仕事量に及ぼすアクチュエータの長さ、複合材料層の厚さならびに金属箔層の厚さの影響を評価する。

### 5.2 既往の研究の総括

#### 5.2.1 CNT 複合材料による熱アクチュエータ

CNTs を用いた複合材料からなる片持はり構造を有する熱アクチュエータに関して、これまでに 2 本の文献<sup>(1)(2)</sup>が報告されている。図 5-1 ならびに図 5-2 に既往の熱アクチュエータの模式図と実験結果を示す。Chen ら<sup>(1)</sup>は、ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, 以降 PDMS と表記) に配向 MWCNTs を添加した複合材料と PDMS の積層材料による U 字型アクチュエータを作製している。試験片寸法は、幅 6 mm, 長さ 30 mm, 複合材料層の厚さ 20  $\mu\text{m}$ , PDMS 層の厚さ 750  $\mu\text{m}$  である。40 V の電圧を試験片に印加することで、最大で 9.5 mm の曲げ変形量を生じることを報告している (図 5-1A)。

Seo ら<sup>(2)</sup>は、PDMS 層の両面に SWCNT/PDMS 複合材料層を有する U 字型アクチュエータ



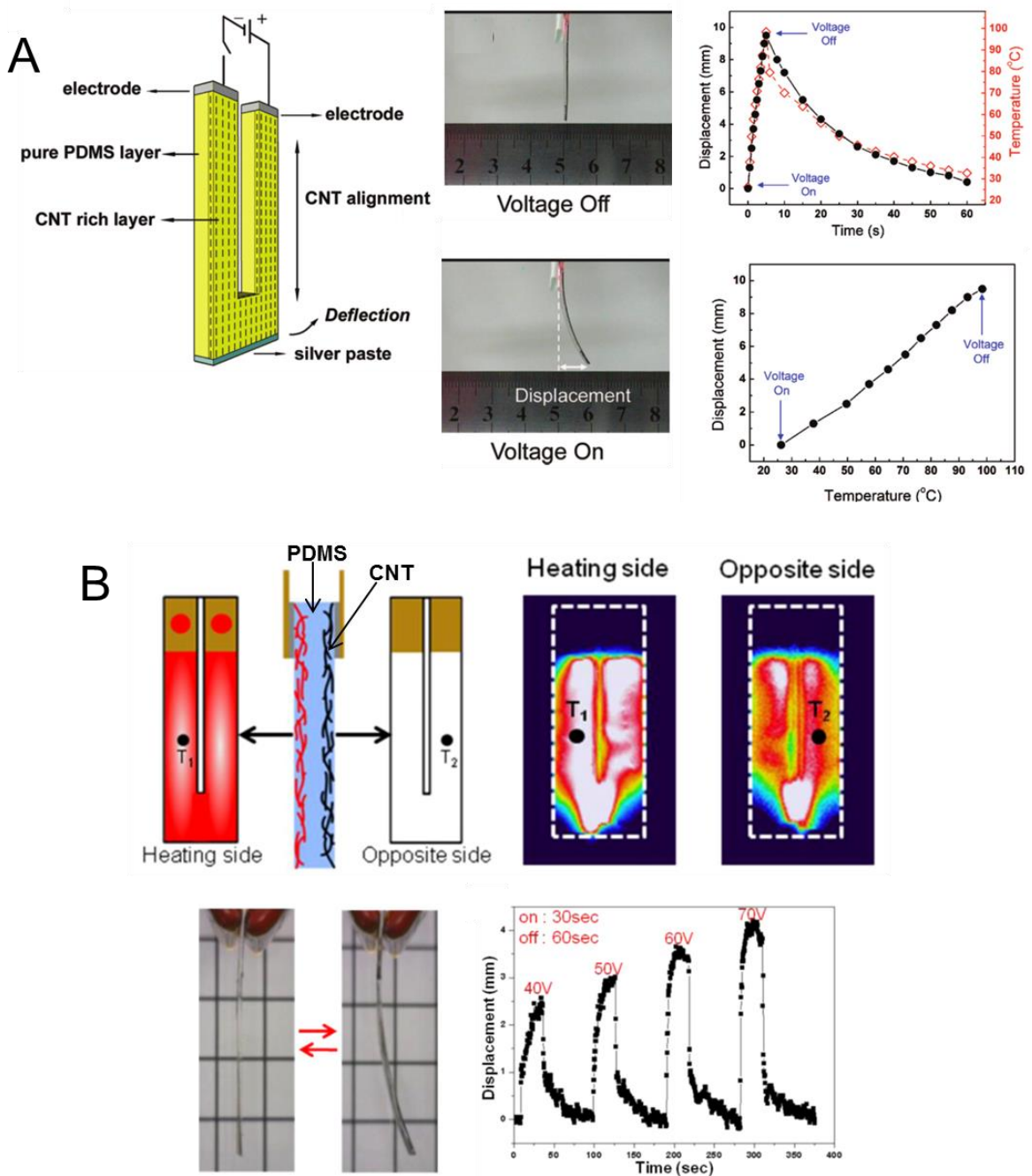


Fig. 5-1 Schematic illustration, optical photos and experimental results of the bending actuation for the electrothermal actuators referred by (A) L.Z. Chen et al., (2011)<sup>(1)</sup> and (B) D.K. Seo et al., (2012)<sup>(2)</sup>.

を作製した。試験片寸法は、幅 11 mm、長さ 33 mm、厚さ 500  $\mu\text{m}$  であり、試験片の両面には厚さ約 400 nm の CNT/PDMS 複合材料層を有している。試験片に 40–70 V の電圧を印加することで、それぞれの印加電圧において 2.6 mm, 3.0 mm, 3.4 mm ならびに 4.2 mm の曲げ変形量を生じることを報告している(図 5-1B)。これらの文献に加えて、CNT 複合材料の両端を電極板に固定して電圧を印加することで、試験片中央がアーチ状に変形する“重量挙げ型アクチュエータ”に関する研究が行われている (図 5-2)<sup>(3)-(6)</sup>。



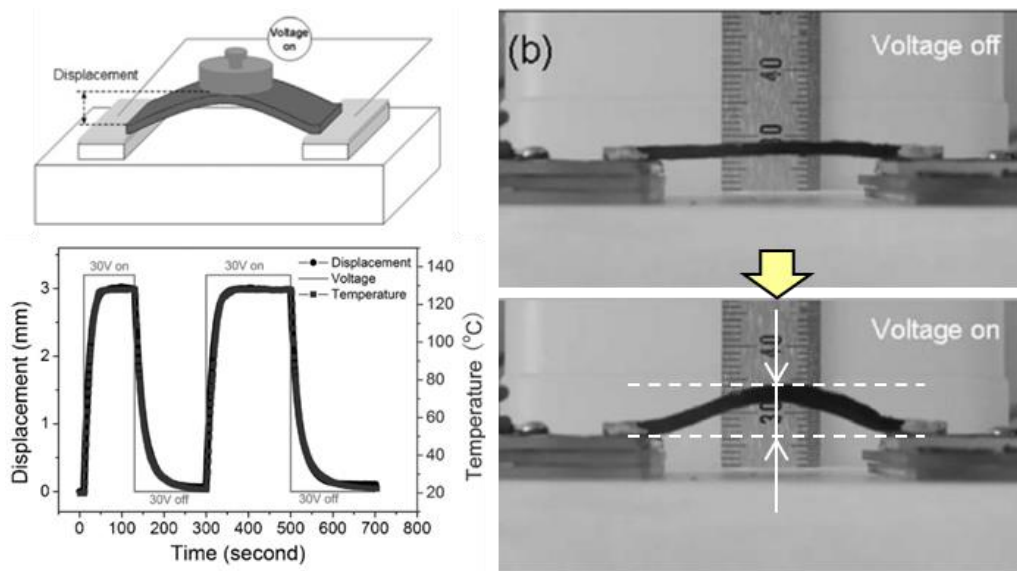


Fig. 5-2 Schematic illustration, optical photos and experimental results of the actuation for the electrothermal actuators referred by Y. Hu et al., (2011)<sup>(3)</sup>.

### 5.2.2 CNT 複合材料による電歪アクチュエータ

CNT 複合材料による電歪アクチュエータは、これまでに Park ら<sup>(7)</sup>ならびに Deshmukh ら<sup>(8)</sup>によって報告されている。図 5-3 に既往の片持ちはり構造を有する電歪アクチュエータの模式図と実験結果を示す。Park ら<sup>(7)</sup>は、圧電性高分子である非晶性ポリイミドに SWCNTs を添加した SWCNT/ポリイミド複合材料を作製した。試験片の寸法は、幅 5 mm、長さ 40 mm ならびに厚さ 37  $\mu\text{m}$  である。また、SWCNT とポリイミドの混合溶液をガラス板にキャストしてポリイミドを硬化させる際に、約 800 nm 程度の樹脂リッチ層が形成される。SWCNTs を 0.05 vol.% 添加した複合材料において、交流電圧を 60 V 印加することで 14.5 mm の曲げ変形が生じている (図 5-3A)。

Deshmukh ら<sup>(8)</sup>は、電歪特性を有していない非極性のポリイミド樹脂に SWCNTs を添加することで電歪アクチュエータを作製した。試験片の寸法は、幅 5 mm、長さ 30 mm ならびに厚さ 30–60  $\mu\text{m}$  である。また、上記の Park ら<sup>(7)</sup>の報告と同様に SWCNT とポリイミドの溶液をガラス板にキャストしてポリイミドを硬化させる際に、樹脂リッチ層が形成される。SWCNTs を 1 vol.% 添加した複合材料において、直流電圧を 3.0 V ならびに交流電圧を 5.4 V 印加することで、それぞれ 10.8 mm ならびに 12.8 mm の曲げ変形量を測定している (図 5-3B)。Park ら<sup>(7)</sup>ならびに Deshmukh ら<sup>(8)</sup>のいずれの報告においても、SWCNTs の作用メカニズムとして、SWCNTs を添加することによる誘電率の増大と界面分極が考えられている。

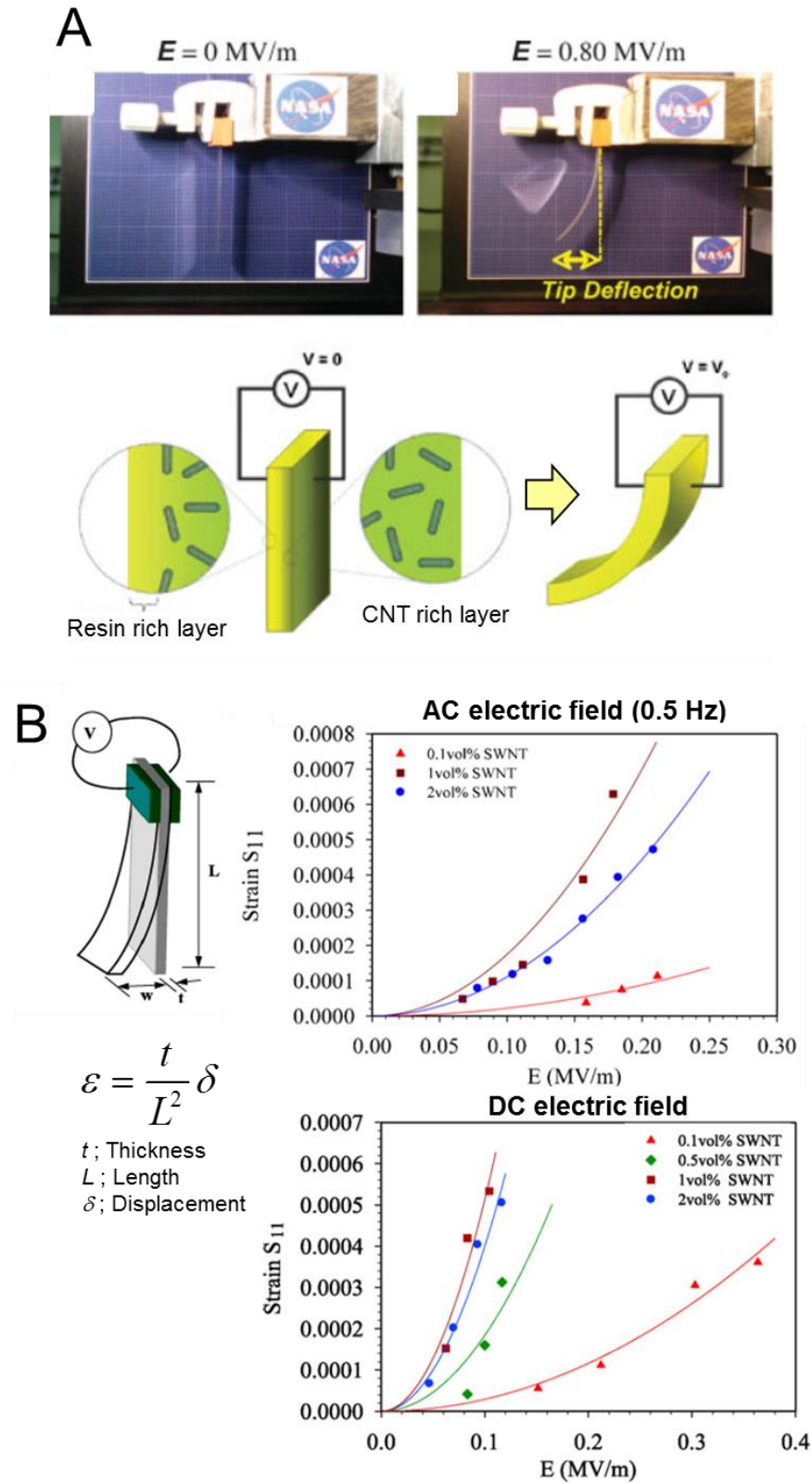


Fig. 5-3 Schematic illustration, optical photos and experimental results of the bending actuation for the electrostrictive actuators referred by (A) C. Park et al., (2008)<sup>(7)</sup> and (B) S. Deshmukh et al.,(2009)<sup>(8)</sup>.

### 5.2.3 CNT 複合材料によるイオン性高分子アクチュエータ

イオン性高分子アクチュエータは、イオン交換樹脂に電極として金属（主に金）を接合した構造を有しており、電圧の印加に伴うイオンの移動により、正極ならびに負極に体積差が生じることで変形する。近年、電極材にCNTのバッキーペーパーを用いたアクチュエータが開発されている。図5-4ならびに図5-5に既往のCNTを用いたイオン性高分子アクチュエータの模式図と実験結果を示す。Terasawaら<sup>(9)</sup>、Mukaiら<sup>(10)</sup>ならびにSuginoら<sup>(11)</sup>は、電解質の役割を果たすイオン液体をフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体（以降、PVdF(HFP)と表記）を用いてゲル化した電解質膜の両面に、CNTバッキーペーパーにPVdF(HFP)を含浸した電極膜を積層したイオン性高分子アクチュエータを作製している。Terasawaら<sup>(9)</sup>が作製したアクチュエータの寸法は、幅1 mm、長さ10 mmならびに厚さ150–175  $\mu\text{m}$ である。0.01 Hzの交流電圧（三角波）を $\pm 2.0$  V印加することで $\pm 2.6$  mmの曲げ変形が生じており、周波数の増大に伴い曲げ変形量は減少することが認められている（図5-4A）。Mukaiら<sup>(10)</sup>が作製したアクチュエータの寸法は、幅1 mm、長さ15 mmならびに厚さ約60  $\mu\text{m}$ である。1 Hzならびに10 Hzの交流電圧（矩形波）を $\pm 2.5$  V印加することで、それぞれ $\pm 2.5$  mmならびに $\pm 2.0$  mmの曲げ変形を測定している（図5-4B）。Suginoら<sup>(11)</sup>が作製したアクチュエータの寸法は、幅1 mm、長さ10 mmならびに厚さ106–162  $\mu\text{m}$ である。0.1 Hzの交流電圧（矩形波）を $\pm 2.0$  V印加することで $\pm 1.2$  mmの曲げ変形を測定している（図5-4C）。

Palmre ら<sup>(12)</sup>は、イオン液体と PVdF(HFP) からなるゲル状電解質膜の両面に炭化チタンを塩素ガス雰囲気下で加熱することで生成される炭素質材料（文献では Carbide-derived-carbon と表記されている、以降 CDC と表記）からなる電極膜を挟んだ構造のアクチュエータを作製している。著者らは、SWCNTs の添加によるアクチュエータ特性の影響を評価する目的で、CDC 電極膜に SWCNTs を混合した電極膜を作製している。試験片の寸法は、幅 1 mm、長さ 10 mm ならびに厚さ 120  $\mu\text{m}$  である。SWCNTs と CDC をそれぞれ 50 wt% 配合した電極材料を使用したアクチュエータに 0.01 Hz の交流電圧（矩形波）を $\pm 2.0$  V 印加することで $\pm 4.2$  mm の曲げ変形を生じること、ならびに印加電圧の周波数の増大に伴い曲げ変形量が減少することを観測している（図 5-5A）。

Cottinet ら<sup>(13)</sup>は、SWCNT バッキーペーパーにイオン交換樹脂である Nafion 分散液を含浸させた 2 枚の電極材を Nafion 膜の両面に挟むことでアクチュエータを作製している。試験片の

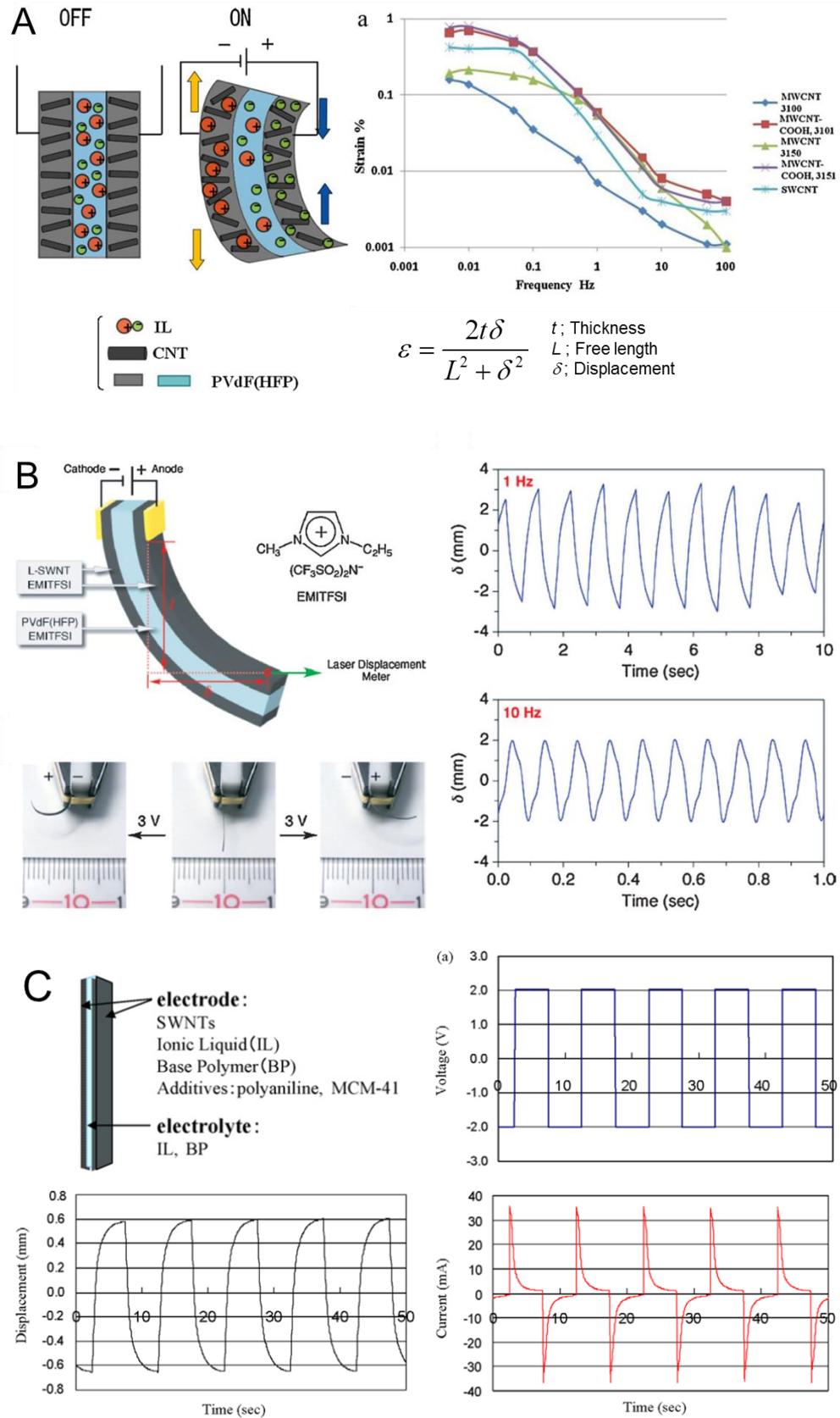


Fig. 5-4 Schematic illustration, optical photos and experimental results of the bending actuation for the ionic polymer actuators referred by (A) N. Terasawa et al., (2012)<sup>(9)</sup>, (B) K. Mukai et al., (2009)<sup>(10)</sup> and (C) T. Sugino et al., (2009)<sup>(11)</sup>.

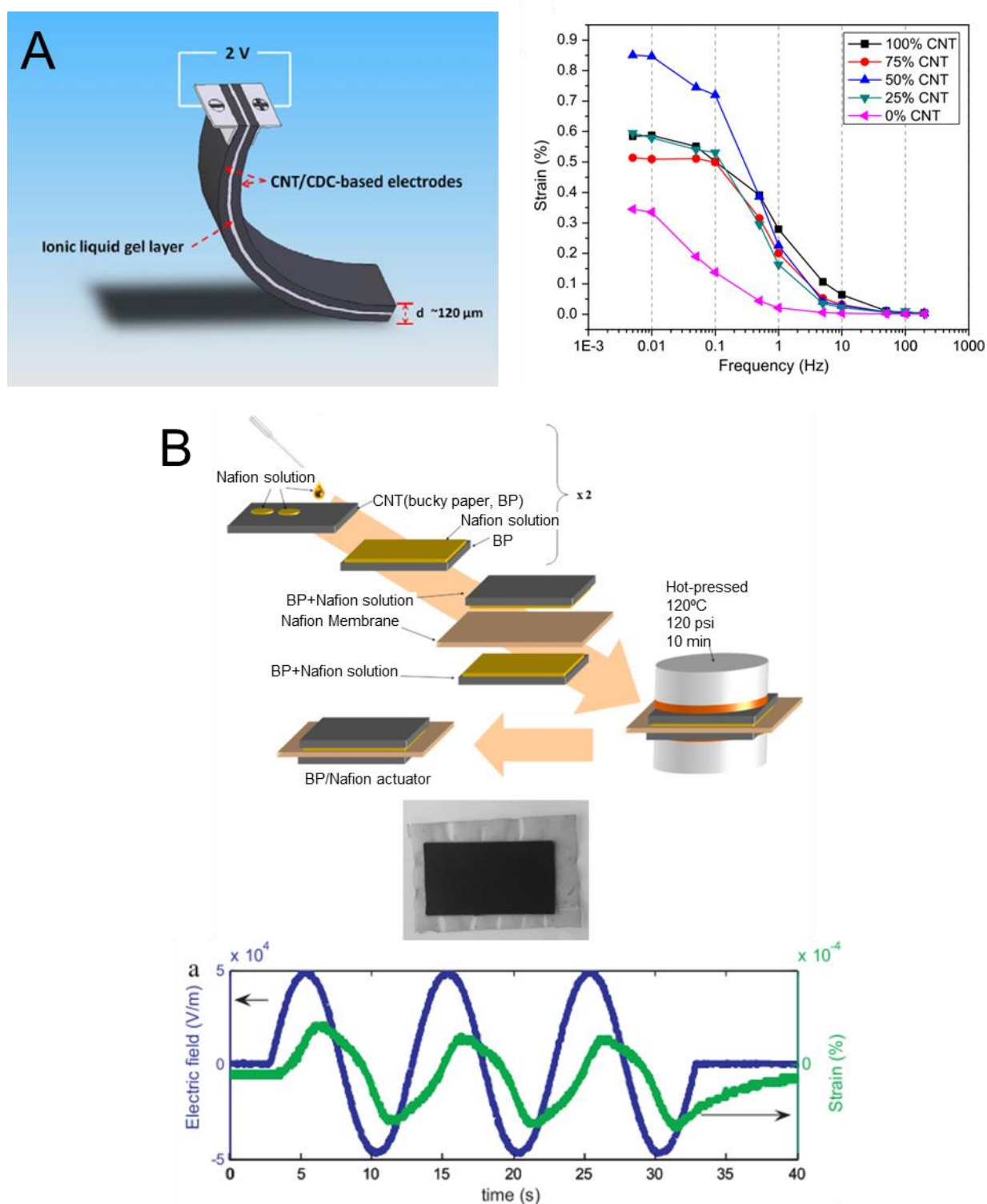


Fig. 5-5 Schematic illustration, optical photos and experimental results of the bending actuation for the ionic polymer actuators referred by (A) V. Palme et al., (2012)<sup>(12)</sup> and (B) P.J. Cottinet et al., (2011)<sup>(13)</sup>.

寸法は、幅 5 mm、長さ 30 mm ならびに厚さ 104  $\mu\text{m}$  である。0.1 Hz の交流電圧（正弦波）を  $\pm 7.3$  V 印加することで、 $\pm 1.4$  mm の曲げ変形を生じることを測定している（図 5-5B）。

### 5.3 アクチュエータ特性チャートの作成と性能評価

#### 5.3.1 熱アクチュエータの駆動速度と変位量に関する性能評価

本節では、第4章で作製した熱アクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能評価を行う。まずは熱アクチュエータの駆動速度に関して評価を行った。図 5-6 に第4章で作製した U 字型アクチュエータと既往の熱アクチュエータの実験時間とアクチュエータの曲げ変形量の関係を示す。なお、曲げ変形量は試験片の寸法に依存するため、同図の縦軸は曲げ変形量をその最大値で規格化した値を示している。また、図中の文献 3 ならびに文献 6 は、図 5-1C に例示されるように、試験片の両端を固定した試験片に電圧を印加しており、試験片中央がアーチ状に変形した際の変位量を測定している。図 5-6 から明らかのように、本研究で作製したアクチュエータは既往の報告に比べて短時間で最大変位に達していることがわかる。

ジュール加熱により試験片の温度を  $\Delta T$  上昇させるために必要なエネルギー  $\Delta Q$  は以下の式 5-1 で求められる。

$$\Delta Q = \int_0^t V^2 \frac{\Sigma A}{L} dt = C_p m \Delta T \quad (5-1)$$

$$\frac{\Delta T}{t} = E^2 \frac{C_p \rho}{\Sigma} \quad (5-2)$$

ここで、 $V$  は印加電圧、 $\Sigma$  は試験片の電気伝導率、 $A$  は試験片の断面積、 $L$  は試験片の長さ、 $t$  はアクチュエータの温度が最大温度に達するまでに必要な時間、 $C_p$  は試験片の比熱、 $m$  は試験片の重さ、 $\Delta T$  は温度変化、 $\rho$  は試験片の密度ならびに  $E$  は印加電場である。式 5-1 を変形すると、式 5-2 のように表され、同式は試験片に印加する電場  $E$  が同一の場合、 $C_p \rho / \Sigma$  値の増大に伴い単位時間あたりの温度変化（昇温速度）が増大することを示している。本研究で作製した複合材料ならびに既往の研究で作製されている複合材料における  $C_p \rho / \Sigma$  値を計算した結果を表 5-1 に示す。複合材料の比熱は、CNTs の比熱を 690 J/kgK（黒鉛の比熱）<sup>(14)</sup>、エポキシの比熱を 1040 J/kgK<sup>(15)</sup>、PDMS の比熱を 1590 J/kgK<sup>(16)</sup>、ポリイミドの比熱を 1150 J/kgK<sup>(4)</sup> とし、線形複合則を用いて算出した。密度は各複合材料に使用されている母材の密度の値を用いた。電気伝導率は、本研究で作製したアクチュエータでは第3章の実験値を用い、既往の研究では各文献で報告されている実験値を用いた。また、同表には MEMS デバイスで一般的に用いられるシリコン<sup>(4)</sup>や、金属バイメタル<sup>(17)</sup>の計算結果を併記している。本研究で作製した複合材



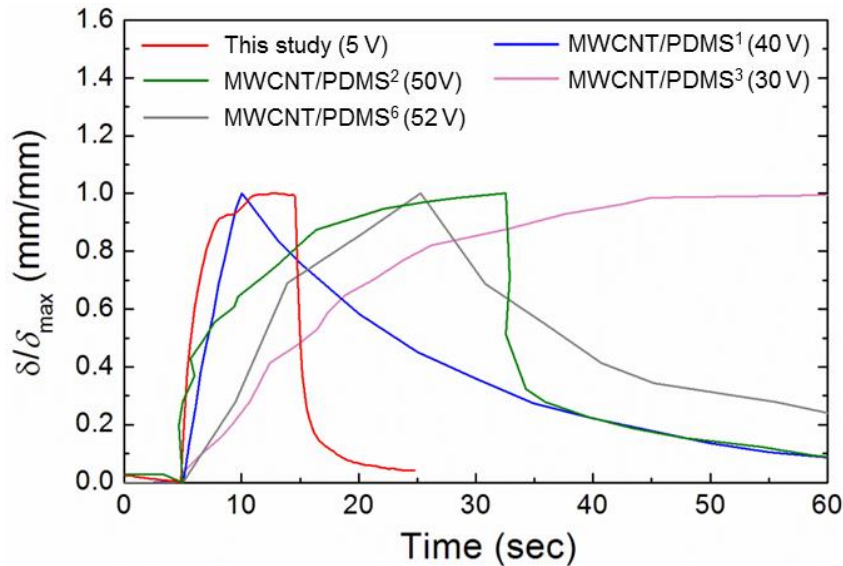


Fig. 5-6 Bending responses of the electrothermal actuator in single stroke operation.

料の  $C_p\rho\Sigma$  値は既往の CNT 複合材料アクチュエータやシリコンに比べて 1–8 桁程度小さいことがわかる。これは複合材料の作製時に配向 MWCNTs を使用したことならびに MWCNTs の高充填化による電気伝導率の向上に起因するものであると考えられる。図 5-6 より、本研究で作製したアクチュエータの昇温速度は、既往のアクチュエータに比べて大きいものの、文献 1 のアクチュエータは本研究で作製したアクチュエータと同程度の時間で最大変位に達している。これは、本研究で作製したアクチュエータに比べて文献 1 では印加電圧が 1 桁程度大きいことに起因している。表 5-1 には、式 5-2 の右辺で表されるパラメータ  $E^2/(C_p\rho\Sigma)$  の計算値を併記している。文献 1 における  $E^2/(C_p\rho\Sigma)$  値は、印加電圧が大きいことに起因して本研究で作製したアクチュエータに比べて 1 桁程度大きい。したがって、文献 1 のアクチュエータでは、数 V 程度の電圧を印加した際には昇温速度は遅くなることが予想される。

5.2.1 節で総括した既往の CNT 複合材料からなる熱アクチュエータ、金属バイメタルならびに本研究で作製したアクチュエータの温度変化と単位長さ当たりの曲げ変形量の関係を図 5-7a に示す。本研究で作製したアクチュエータは、既往の報告に比べて同一温度で大きく変形することができることがわかる。図 5-7b に単位長さならびに単位温度変化当たりの曲げ変形量と上述の  $C_p\rho\Sigma$  値の関係を示す。同図において、グラフの右下に向かうにつれて駆動速度が速いことに加えて、変位量大きいアクチュエータであることを示している。本研究で作製したアクチュエータは、温度変化が同一の場合、既往の CNT 複合材料による熱アクチュエータに比べて速く駆動し、金属バイメタルに比べて大きく変形することがわかった。

Table 5-1 A list of select properties relevant to electrothermal actuation for a variety of materials. Shown are sample composition, CNT volume fraction ( $V_f$ ), specific heat ( $C_p$ ), Conductivity ( $\Sigma$ ), density ( $\rho$ ) and material quality factors ( $C_p\rho/\Sigma$  and  $E^2/(C_p\rho/\Sigma)$ ).

Samples	$V_f$ (vol.%)	$C_p$ (J/kg K)	$\Sigma$ (S/m)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p\rho/\Sigma$ (J $\Omega$ /K m <sup>2</sup> )	$E^2/(C_p\rho/\Sigma)$	Ref.
MWCNT/epoxy	8.5 – 27.0	946 – 1010	$1.6 - 3.8 \times 10^4$	1300	$3.2 - 8.2 \times 10^1$	$1.6 \times 10^7$	This study
MWCNT/PDMS	2.5	1567	$2.3 \times 10^3$	965	$6.6 \times 10^2$	$2.8 \times 10^8$	1
MWCNT/PDMS*	7.6	1522	$1.2 \times 10^1$	965	$1.2 \times 10^5$	$3.4 \times 10^7$	3
MWCNT/PDMS*	2.5	1567	$8.9 \times 10^0$	965	$1.7 \times 10^5$	$2.9 \times 10^7$	6
SWCNT/PI*	3.0	1136	$1.9 \times 10^0$	1400	$8.4 \times 10^5$	$3.0 \times 10^{11}$	4
Silicon	-	702	$1.0 \times 10^{-3}$	2330	$1.6 \times 10^9$	-	4
Ni/NiMn-steel (Bimetal)	-	460	$9.5 \times 10^5$	7800	$3.8 \times 10^0$	-	17

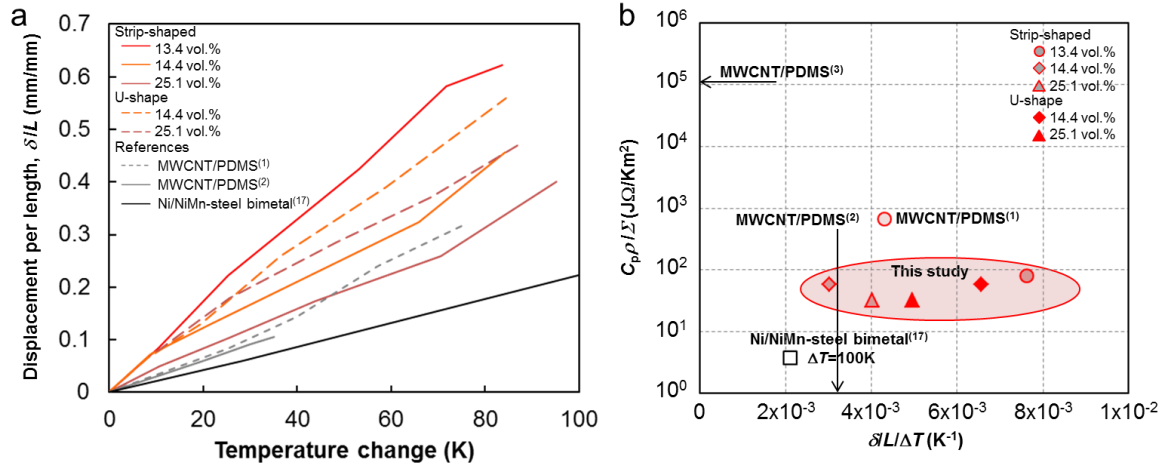


Fig. 5-7 (a) Relationship between displacement per length,  $\delta/L$  and temperature change,  $\Delta T$ . (b) Material quality factor,  $C_p\rho/\Sigma$  versus Displacement per length per temperature change,  $\delta/L/\Delta T$ .



### 5.3.2 CNT 複合材料アクチュエータの性能評価

本研究で作製したアクチュエータと既往の CNT 複合材料アクチュエータの変位特性、発生力、仕事量ならびに出力密度に関してアクチュエータ特性チャートを作成して性能評価を行った。図 5-8 に本研究で作製したアクチュエータと既往の CNT 複合材料アクチュエータの試験片の長さや曲げ変形量の関係を示す。同図には金属バイメタルの熱アクチュエータ<sup>(17)</sup>、代表的な圧電アクチュエータ材料である PZT<sup>(18)</sup>ならびに Si/SiO<sub>2</sub> の熱アクチュエータ<sup>(19)</sup>の特性を併記している。なお、図中の斜線は単位長さ当たりの曲げ変形量を示している。本研究で作製した複合材料とアルミニウム箔からなる U 字型アクチュエータは試験片の長さが 16 mm であるのに対して、曲げ変形量は最大で 7.6–8.9 mm であり、単位長さ当たりの曲げ変形量は 0.47–0.56 であった。複合材料とアルミニウム箔ならびにステンレス箔からなる短冊型アクチュエータは試験片の長さが 12 mm であるのに対して、曲げ変形量はそれぞれ 4.8–6.8 mm ならびに 4.2–4.4 mm であり、単位長さ当たりの曲げ変形量は 0.40–0.57 ならびに 0.35–0.37 であった。また、複合材料と PPS フィルムからなる短冊型アクチュエータは、試験片長が 9 mm であるのに対して曲げ変形量は最大で 2.3 mm であり、単位長さ当たりの曲げ変形量は 0.19 であった。既往の CNT 複合材料による熱アクチュエータ、電歪アクチュエータならびにイオン性高分子アクチュエータの曲げ変形量は 5.2 節で述べた通りであり、単位長さ当たりの曲げ変形量は、それぞれ 0.11–0.32<sup>(1)(2)</sup>、0.36–0.43<sup>(7)(8)</sup>ならびに 0.05–0.42<sup>(9)(13)</sup>であった。本研究で作製したアクチュエータは、既往の CNT 複合材料アクチュエータと同程度の変位特性を有していることがわかる。

図 5-9 には印加電圧と単位長さ当たりの曲げ変形量の関係を示している。これまでに報告されている CNT 複合材料を用いた熱アクチュエータ、電歪アクチュエータならびにイオン性高分子アクチュエータの印加電圧の大きさは、それぞれ 40–70 V<sup>(1)(2)</sup>、3.0–60 V<sup>(7)(8)</sup>ならびに 2.0–7.3 V<sup>(9)(13)</sup>であった。本研究で作製したアクチュエータは 10 V 以下の印加電圧で駆動することが認められており、この電圧値は既往の CNT 複合材料による熱アクチュエータに比べて 1 桁程度小さく、高分子イオンアクチュエータと同程度であることがわかった。

図 5-10 にはアクチュエータの作動応力と作動ひずみの関係を示しており、同図の斜線はヤング率を表している。作動応力はアクチュエータが曲げ変形を生じたときの凸側の固定端に生じる最大引張応力の値であり、作動ひずみは凸側の最外表面での最大引張ひずみの値であ

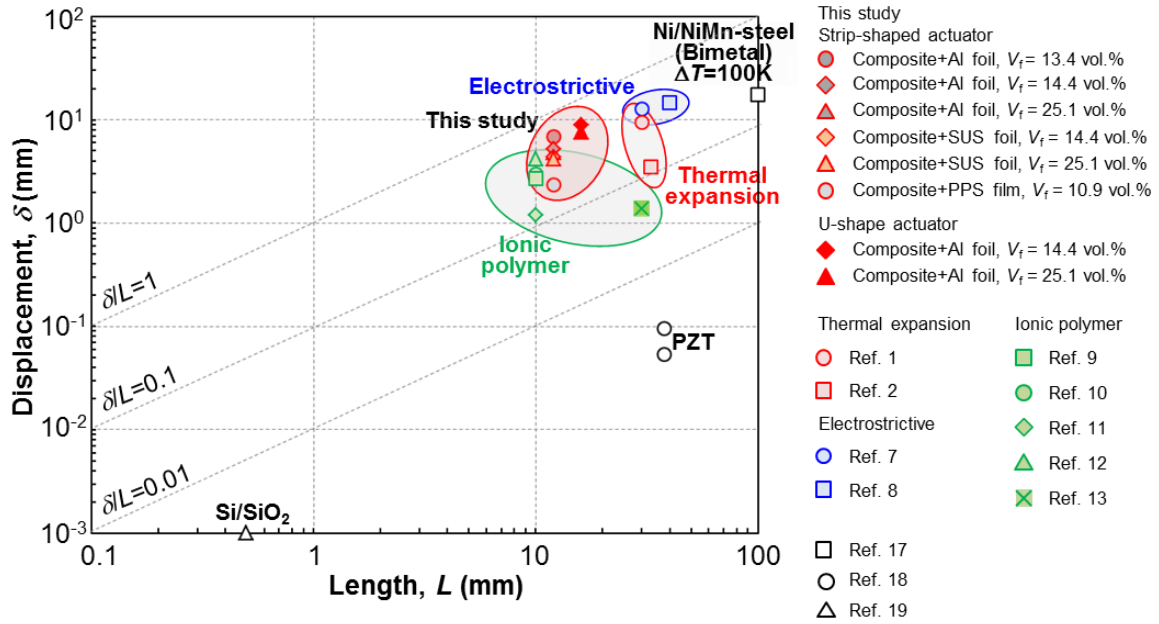


Fig. 5-8 Displacement,  $\delta$  versus actuator length,  $L$ . Lines of slope +1 link actuators with the same value of displacement per length,  $\delta/L$ .

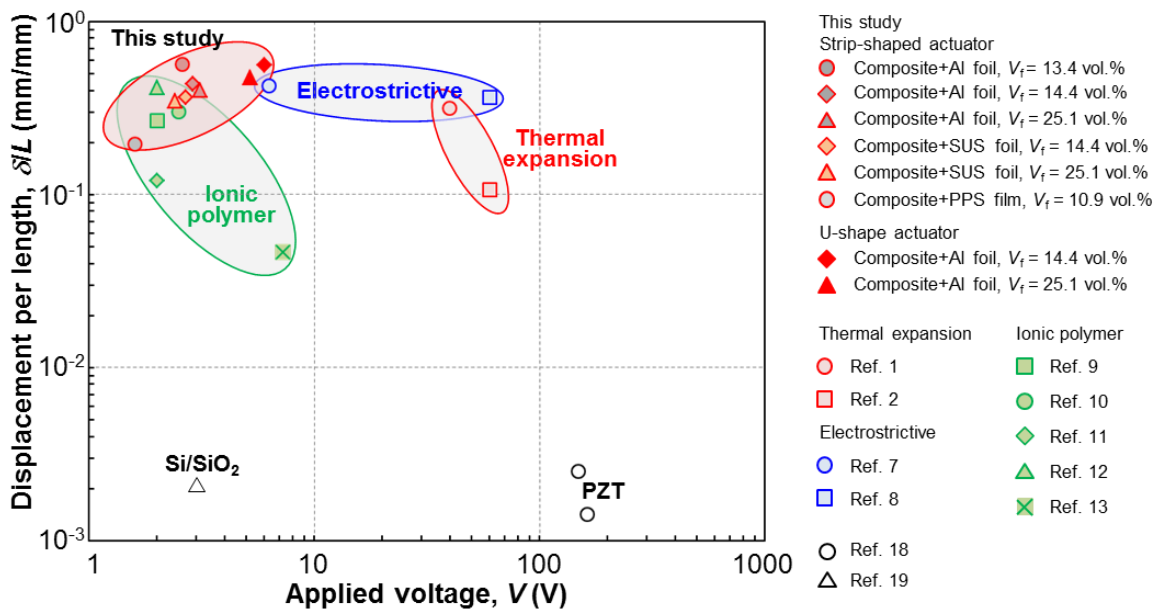


Fig. 5-9 Displacement per length,  $\delta/L$  versus applied voltage,  $V$ .

る．作動応力 $\sigma_{\max}$ ならびに作動ひずみ $\varepsilon_{\max}$ は以下の式を用いて算出した．

$$\sigma_{\max} = \frac{My_a}{\sum_{n=1} I_n} \quad (5-3)$$

$$\varepsilon_{\max} = \frac{2y_a}{L^2} \delta \quad (5-4)$$

$$M = \frac{2\delta \sum_{n=1} E_n I_n}{L^2} \quad (5-5)$$

ここで、 $M$  はアクチュエータに作用するモーメントであり、式 5-5 で表される． $y_a$  はアクチュエータの底面から中立面までの距離、 $\delta$  は曲げ変形量、 $L$  は試験片の長さ、 $I$  は断面二次モーメント、 $E$  は構成材料のヤング率、 $n$  はアクチュエータ材料を構成している材料の積層数である．式 5-3 ならびに式 5-4 で得られた値をフック則に代入することでヤング率の計算を行った．本研究で作製したアクチュエータのヤング率は、6.6–83.6 GPa であり、既往の CNT 複合材料アクチュエータに比べて高いヤング率を有していることがわかる．この値は金属バイメタル (135.0 GPa)<sup>(17)</sup> に比べて若干小さいものの、PZT (83.8 GPa)<sup>(18)</sup> ならびに Si/SiO<sub>2</sub> (93.9 GPa)<sup>(19)</sup> と同程度であることがわかる．

図 5-11 にアクチュエータの体積と発生力の体積を示す．発生力 $F$ は式 5-6 を用いて算出した．

$$F = \frac{3\delta \sum_{n=1} E_n I_n}{L^3} \quad (5-6)$$

ここで、 $\delta$  は曲げ変形量、 $E$  は構成材料のヤング率、 $I$  は断面二次モーメント、 $L$  は試験片の長さである．同式を見て明らかのように、発生力は寸法に依存するパラメータであることから、ここでは試験片の体積を考慮して発生力の比較検討を行った．本研究で作製したアクチュエータは、既往の CNT 複合材料アクチュエータに比べて同程度の体積であるものの、高い発生力を有していることが認められた．これは、図 5-8 ならびに図 5-10 に示すように、本研究で作製したアクチュエータは従来のアクチュエータ材料と同程度の曲げ変形量を有しているながら、高いヤング率も有していることに起因していると考えられる．

図 5-12 に印加電圧の周波数とアクチュエータが外部に対して行う最大仕事との関係を示す．アクチュエータが外部に対して行う仕事は、変位量がその最大値の 1/2 のときに最大となる．また、ここでは仕事量をアクチュエータの体積で規格化を行っており、式 5-7 を用いて単位

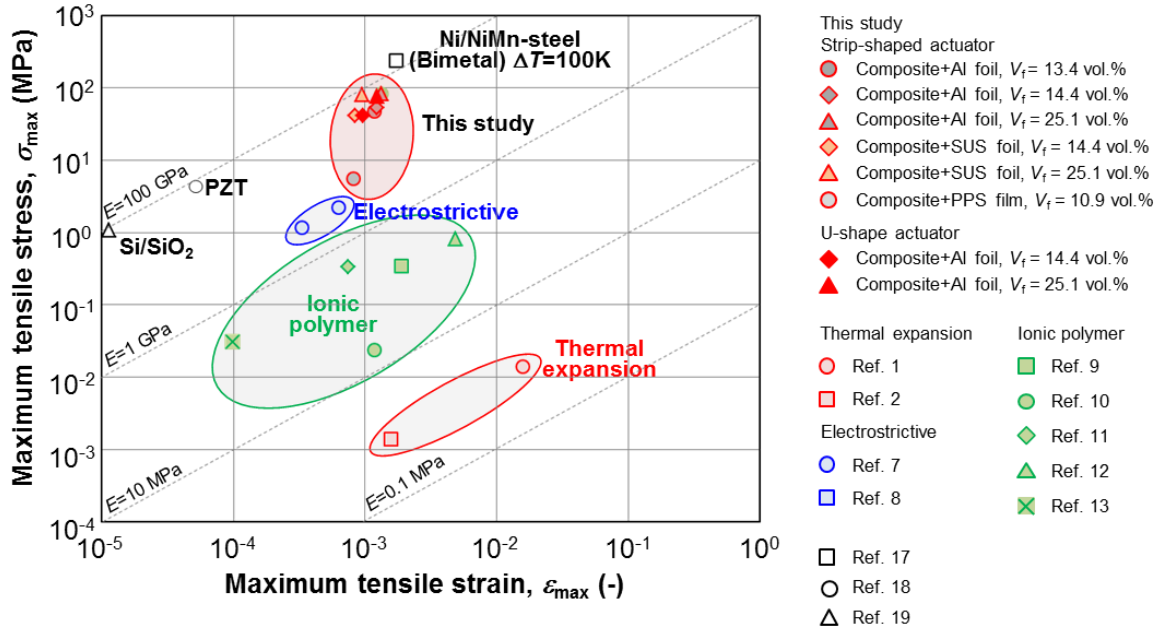


Fig. 5-10 Maximum tensile stress,  $\sigma_{\max}$  versus maximum tensile strain,  $\varepsilon$ . Lines of slope +1 link actuators with the same value of Young's modulus,  $E$ .

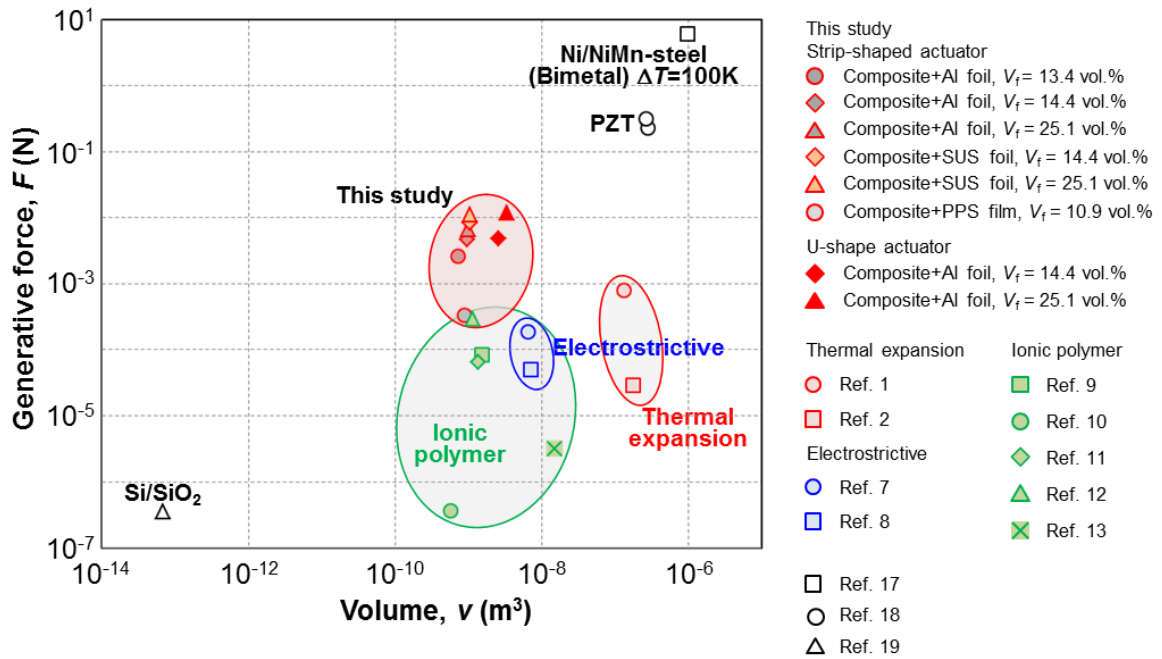


Fig. 5-11 Generative force,  $F$  versus actuator volume,  $v$ .

体積あたりの仕事量  $W_{\max}$  を算出した．

$$W_{\max} = \frac{\frac{1}{2} \frac{F_{\max}}{w} \frac{\delta_{\max}}{L}}{\sum_{n=1} t_n} \quad (5-7)$$

ここで， $F_{\max}$  は発生力の最大値， $\delta_{\max}$  は曲げ変形量の最大値， $w$  は試験片の幅， $L$  は試験片の長さ， $t$  は試験片の厚さである．図 5-12 は，各周波数帯における仕事量の大きさを比較することができる．本研究で作製した金属箔を用いたアクチュエータでは，本研究の実験条件の範囲内ではいずれの周波数帯においても従来のアクチュエータ材料に比べて大きな仕事量であることが認められた．一方，PPS フィルムを用いたアクチュエータは，周波数が 0.5 Hz より小さな条件では既往の CNT 複合材料アクチュエータに比べて大きな仕事量を有しているものの，周波数が増大すると従来と同程度であることがわかる．

図 5-13 に印加電圧の周波数とアクチュエータの出力密度との関係を示す．出力密度  $P_{\max}$  は，式 5-8 に示されるように，上記の仕事量を電圧の印加時間で除すことで算出した．

$$P_{\max} = 2fW_{\max} = W_{\max} \left/ \frac{T}{2} \right. \quad (5-8a)$$

$$P_{\max} = 4fW_{\max} = W_{\max} \left/ \frac{T}{4} \right. \quad (5-8b)$$

ここで， $f$  は印加電圧の周波数， $W_{\max}$  は単位体積あたり最大仕事量， $T$  は周期である．第 4 章で行った実験や，文献 1 ならびに文献 2 の熱アクチュエータを用いて行われている実験のように，正の電圧を印加した場合は 1/2 周期の間電圧が印加されるため，式 5-8a に示すように最大仕事量を 1/2 周期の時間で除すことで出力密度を算出した．また，文献 11 のイオン性高分子アクチュエータを用いて行われている実験のように，正負の電圧を印加した場合は 1/4 周期の間電圧が印加されるため，式 5-8b を用いて出力密度を算出した．図 5-13 においても，各周波数帯における出力密度の大きさを比較することができる．図 5-12 で示した仕事量と周波数との関係と同様に，本研究で作製した金属箔を用いたアクチュエータでは，本研究で使った実験条件ではいずれの周波数帯においても従来材料に比べて高い出力密度を有していることがわかる．一方，PPS フィルムを用いたアクチュエータは，周波数が 0.5 Hz より小さな条件では既往の CNT 複合材料アクチュエータに比べて大きな仕事量を有しているものの，高い周波数の条件では従来材料と同程度の特性であった．

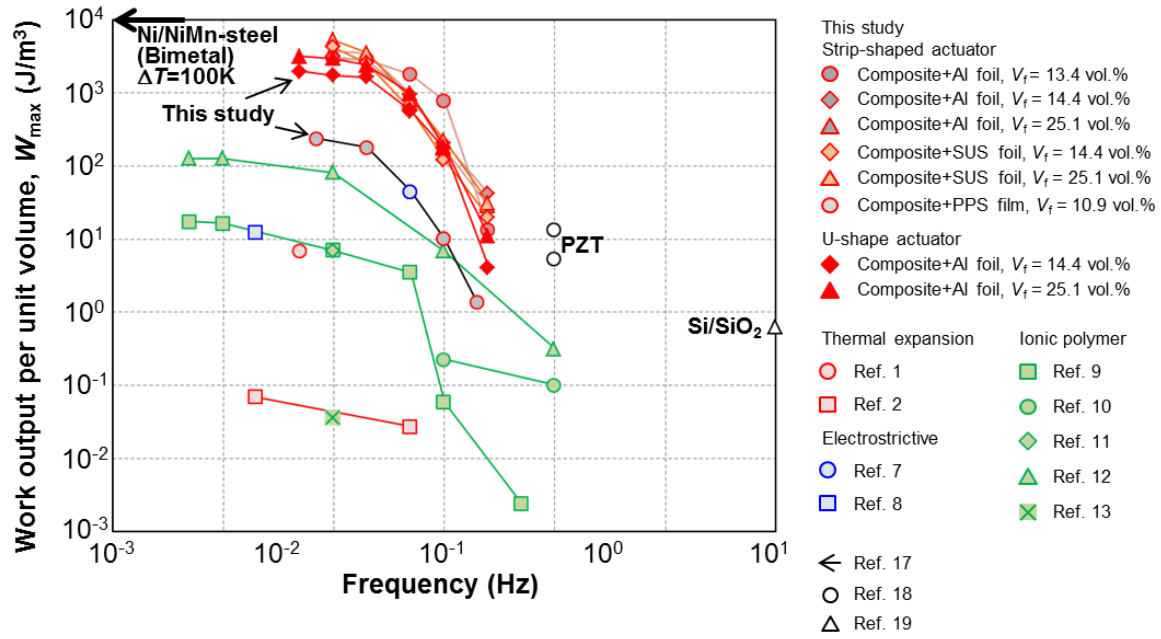


Fig. 5-12 Work output per unit volume,  $W_{\max}$  versus frequency,  $f$ .

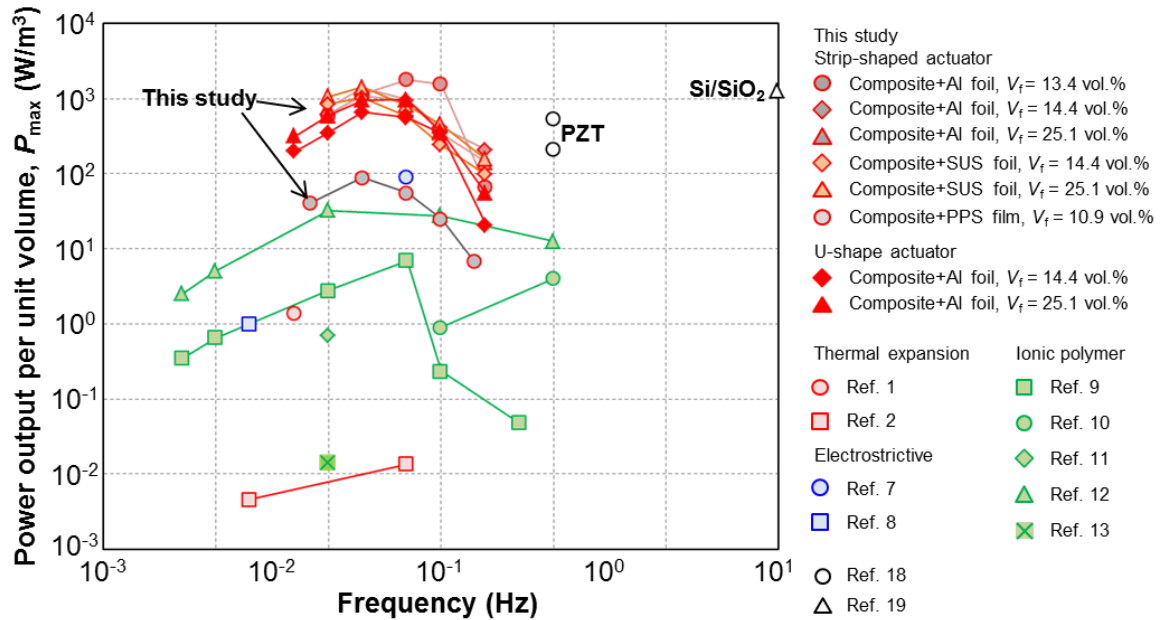


Fig. 5-13 Power output per unit volume (power density),  $P_{\max}$  versus frequency,  $f$ .

### 5.3.3 アクチュエータの寸法最適化

第4章で作製したアクチュエータの曲げ変形量の測定結果と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の実験結果に基づいて、アクチュエータの曲げ変形、発生力ならびに仕事量に及ぼすアクチュエータの長さ、複合材料層の厚さならびに金属箔層の厚さの影響を評価した。加えて、仕事量が最大となる寸法条件（アクチュエータの長さと複合材料の厚さとの関係ならびに金属箔の厚さと複合材料の厚さとの関係）について検討を行った。

第4章で述べたように、片持りのたわみ量 $\delta$ は以下の式で表される。

$$\delta = \frac{(t_1 + t_2)L^2}{4(E_1I_1 + E_2I_2)} \frac{\alpha_1\Delta T_1 - \alpha_2\Delta T_2}{\frac{1}{E_1wt_1} + \frac{1}{E_2wt_2}} \quad (5-9)$$

ここで、 $w$  は試験片の幅、 $L$  はアクチュエータの長さ、 $t_1$  ならびに  $t_2$  は厚さ、 $I_1$  ならびに  $I_2$  は断面2次モーメント、 $\alpha_1$  ならびに  $\alpha_2$  は熱膨張係数、 $E_1$  ならびに  $E_2$  はヤング率、 $\Delta T_1$  ならびに  $\Delta T_2$  は温度変化であり、添字の1と2はそれぞれ金属箔ならびに複合材料を表している。また、発生力は式5-6で表され、仕事量の最大値  $W_{\max}$  は以下の式で算出される。

$$W_{\max} = \frac{1}{2} \frac{F_{\max}}{2} \frac{\delta_{\max}}{2} \quad (5-10)$$

ここでは、MWCNTs を 25.1 vol.% 添加した複合材料にアルミニウム箔を接着したアクチュエータをモデル材料として用いて計算を行った。複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数は 55.6 GPa ならびに  $-0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  であり、アルミニウム箔のヤング率ならびに熱膨張係数は 70 GPa<sup>(20)</sup> ならびに  $2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1(20)}$  である。アクチュエータの幅を 5 mm、温度変化を 90 K とした。

本研究で作製したアクチュエータは、電圧の印加に伴うジュール加熱により金属箔層の伸びならびに複合材料層の収縮によって複合材料層側へ曲げ変形を生じる。したがって、アクチュエータの固定端の金属箔層に最大引張応力が発生することとなる。この引張応力が金属箔の降伏応力に比べて大きい場合、金属箔に塑性変形が生じてアクチュエータが初期の形状に戻らなくなる可能性が考えられる。図5-14に金属箔層に発生する最大引張応力と複合材料の厚さとの関係を示す。図中には、アルミニウム箔の厚さが異なる3種類の計算結果を示している。アクチュエータの固定端のアルミニウム箔に発生する引張応力は、複合材料層の厚さに対して上に凸の放物線状に変化することがわかる。アルミニウム箔の厚さが 5  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$

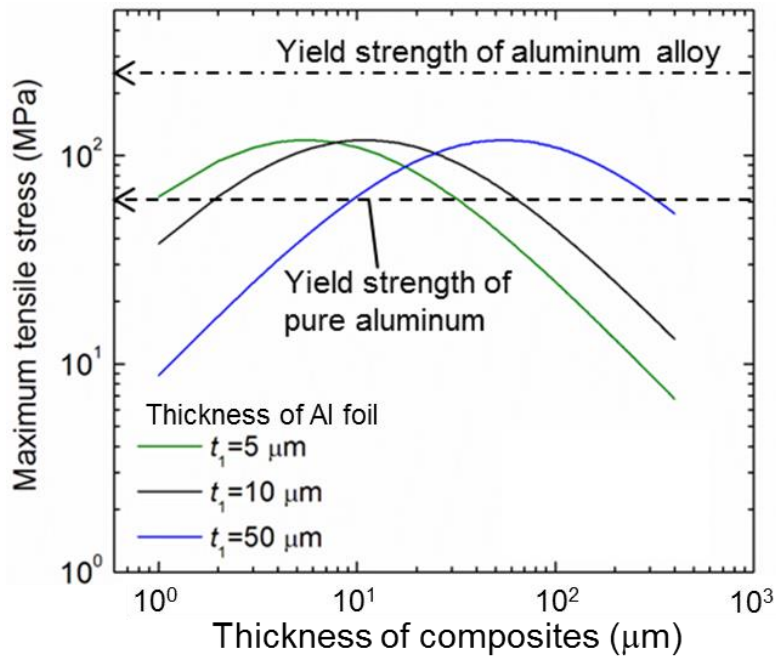


Fig. 5-14 Relationship between maximum tensile stress and thickness of the composites.

ならびに 50  $\mu\text{m}$  であるときの引張応力は複合材料の厚さがそれぞれ 6  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$  ならびに 55  $\mu\text{m}$  のときに最大となり, その値はいずれも 120 MPa であった. 第 4 章で述べたように, 本研究で使用したアルミニウム箔の降伏応力は 50 MPa 程度である. 図 5-14 には本研究で使用したアルミニウム箔の降伏応力を破線の矢印で示している. 図中の矢印に比べて大きな引張応力が発生する寸法条件でアクチュエータを作製した場合, アクチュエータが均質に室温から 90 K まで温度上昇するとアルミニウム箔は塑性変形あるいは破断することが想定される. 第 4 章で作製したアクチュエータにおける複合材料ならびにアルミニウム箔の厚さはそれぞれ 35  $\mu\text{m}$  程度ならびに 10  $\mu\text{m}$  程度であり, 最大引張応力は 65–75 MPa 程度である (図 4-22). しかしながら, 第 4 章で行った実験においては, アクチュエータの固定端近傍の温度は自由端近傍に比べて低いことが観察されている. 本研究で作製したアクチュエータにおいてアルミニウム箔に塑性変形が生じなかった主たる理由は, アクチュエータの固定端に発生する引張応力が図 4-22 に示す値に比べて小さいことに起因していると推察され, アクチュエータが均質に温度上昇した場合では, アルミニウム箔の塑性変形あるいは破断によるアクチュエータの損傷の可能性が考えられる. 本研究で使用した純アルミニウムは機械的強度が他の金属材料に比べて小さいことに起因して, アクチュエータの曲げ変形量を最大にするための寸法的设计条件に大きな制限を与えてしまうことが明らかとなった. アルミニウム合金 (A5052) は純アルミニウムと同程度のヤング率 (69.3 GPa) ならびに熱膨張係数 ( $23.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) であ



り、純アルミニウムに比べて大きな降伏応力 ( $\sim 250 \text{ MPa}$ ) を有していることが知られている<sup>(21)</sup>。図 5-14 にはアルミニウム合金の耐力を一点鎖線の矢印で示しており、アクチュエータの固定端に発生する引張応力に比べてアルミニウム合金の降伏応力は大きいことがわかる。したがって、アルミニウム合金を用いることで、第 4 章で得られた実験結果と同程度の曲げ変形量ならびに発生力を有するアクチュエータ材料の作製が可能であり、図 5-14 に示す引張応力が最大となる寸法条件でのアクチュエータの作製においても可能であると考えられる。

図 5-15 にアルミニウム箔の厚さ ( $t_1$ ) が  $10 \mu\text{m}$  のときのアクチュエータの曲げ変形量, 発生力ならびに仕事量と複合材料層の厚さとの関係を示す。それぞれの図にはアクチュエータの長さが異なる 4 種類の計算結果を示している。また、アクチュエータの固定端における最大引張応力が純アルミニウムの降伏応力 ( $= 50 \text{ MPa}$ ) に比べて大きくなるときのアクチュエータの曲げ変形量, 発生力ならびに仕事量を破線で示している。図 5-15a に示すように、アクチュエータの曲げ変形量は、複合材料層の厚さが  $5 \mu\text{m}$  程度で最大となり、それ以上の厚さでは、曲げ変形量は減少することが認められた。また、アクチュエータの長さの増大に伴い曲げ変形量は増大している。一方、図 5-15b に示す発生力は複合材料層の厚さの増大に伴い線形的に増大し、アクチュエータの長さの増大に伴い減少することがわかった。図 5-15c に示す仕事量は曲げ変形量と同様に上に凸の傾向が認められており、複合材料層の厚さが  $23\text{--}24 \mu\text{m}$  で最大となることがわかった。アクチュエータの長さの増大に伴い発生力は減少するのに対して仕事量は増大している。これは、アクチュエータの長さの増大に伴い曲げ変形量が増大することに起因している。純アルミニウムを用いた場合、アクチュエータの固定端に発生する引張応力がアルミニウムの降伏応力に比べて大きいことに起因して、曲げ変形量ならびに仕事量が最大となる寸法条件では、アルミニウムの塑性変形あるいは破断を生じる可能性があることがわかる。アルミニウム合金 (A5052) を用いることでアクチュエータの固定端に発生する引張応力が最大のときにおいてもアルミニウム箔層の塑性変形や破断が発生する可能性は小さく、アクチュエータの仕事量が最大となる寸法条件においても作製が可能であることが示唆された。

図 5-16 はアクチュエータの長さ ( $L$ ) が  $16 \text{ mm}$  のときのアクチュエータの曲げ変形量, 発生力ならびに仕事量と複合材料層の厚さとの関係を示している。それぞれの図にはアルミニウム箔の厚さが異なる 3 種類の計算結果を示しており、アクチュエータの固定端における最大引

張応力が純アルミニウムの降伏応力に比べて大きくなるときのアクチュエータの曲げ変形量、発生力ならびに仕事量を破線で示している。図 5-15 と同様に、アクチュエータの曲げ変形量ならびに仕事量が最大となる寸法条件では、アルミニウム合金 (A5052) を用いることで作製が可能であることが示唆された。アルミニウム箔の厚さを変化させた場合においても、アクチュエータの曲げ変形量は複合材料層の厚さに対して上に凸の曲線になることが認められるが、曲げ変形量が最大となる複合材料層の厚さが異なっている(図 5-16a)。アルミニウム箔の厚さの増大に伴い、曲げ変形量が最大となる複合材料層の厚さは増大することが認められた。発生力は複合材料層の厚さの増大に伴い線形的に増大しており、アルミニウム箔の厚さの増大に伴い大きくなることわかる (図 5-16b)。仕事量はアルミニウム箔の厚さの増大に伴い増大し、仕事量を最大にするための複合材料層の厚さも増大している (図 5-16c)。仕事量が最大となるアルミニウム箔と複合材料の厚さの比 ( $t_1/t_2$ ) は 0.42–0.43 であり、複合材料の厚さがアルミニウム箔の厚さに対して 2.4 倍程度のときに仕事量が最大となることがわかった。また、この比はアクチュエータの長さが図 5-15 で検討したいずれの場合においても同一であった。

本研究で作製したアクチュエータの複合材料層の厚さは約 30  $\mu\text{m}$  であるため、第 4 章で使ったアルミニウム箔と同一の厚さ (10  $\mu\text{m}$ ) でアクチュエータを作製する場合には複合材料を 6–7  $\mu\text{m}$  程度薄くすることで仕事量を最大にすることが可能であることがわかった。また、複合材料の厚さが第 4 章で作製した複合材料と同程度であれば、アルミニウム箔の厚さを厚くすることで曲げ変形量の大幅な減少を抑制しつつ仕事量を増大させることができる可能性が認められた。5.3.2 節において、本研究で作製したアクチュエータは従来の CNT 複合材料を用いたアクチュエータに比べて大きな仕事量を有していることが明らかとなったが、本節で得られた知見に基づけば、アクチュエータの寸法を適切に設計することで更なる出力特性を向上させることができることが示された。また、第 1 章の図 1-2 に示した Si/SiO<sub>2</sub> からなるマイクロ熱アクチュエータ<sup>(19)</sup> (幅 40  $\mu\text{m}$ , Si の厚さ 2.0  $\mu\text{m}$ , SiO<sub>2</sub> の厚さ 1.5  $\mu\text{m}$ , 長さ 500  $\mu\text{m}$ ) と同程度の寸法 (幅 40  $\mu\text{m}$ , 複合材料の厚さ 2.4  $\mu\text{m}$ , アルミニウム箔の厚さ 1.0  $\mu\text{m}$ , 長さ 500  $\mu\text{m}$ ) のアクチュエータを本研究で作製したアクチュエータと同じ材料系で作製した場合、Si/SiO<sub>2</sub> のアクチュエータの曲げ変形量 (1–2  $\mu\text{m}$ ) に比べて 2 桁程度大きな曲げ変形量 (131  $\mu\text{m}$ ) を有し、なおかつ Si/SiO<sub>2</sub> のアクチュエータの仕事量 ( $4.4 \times 10^{-14}$ – $1.8 \times 10^{-13}$  J) に比べて 3–4 桁程度大きな仕事量 ( $4.1 \times 10^{-10}$  J) を有することがわかった。本研究で得られた知見は、CNT 複合材料のアクチュエータ応用において有益な知見を提供できるものと期待される。

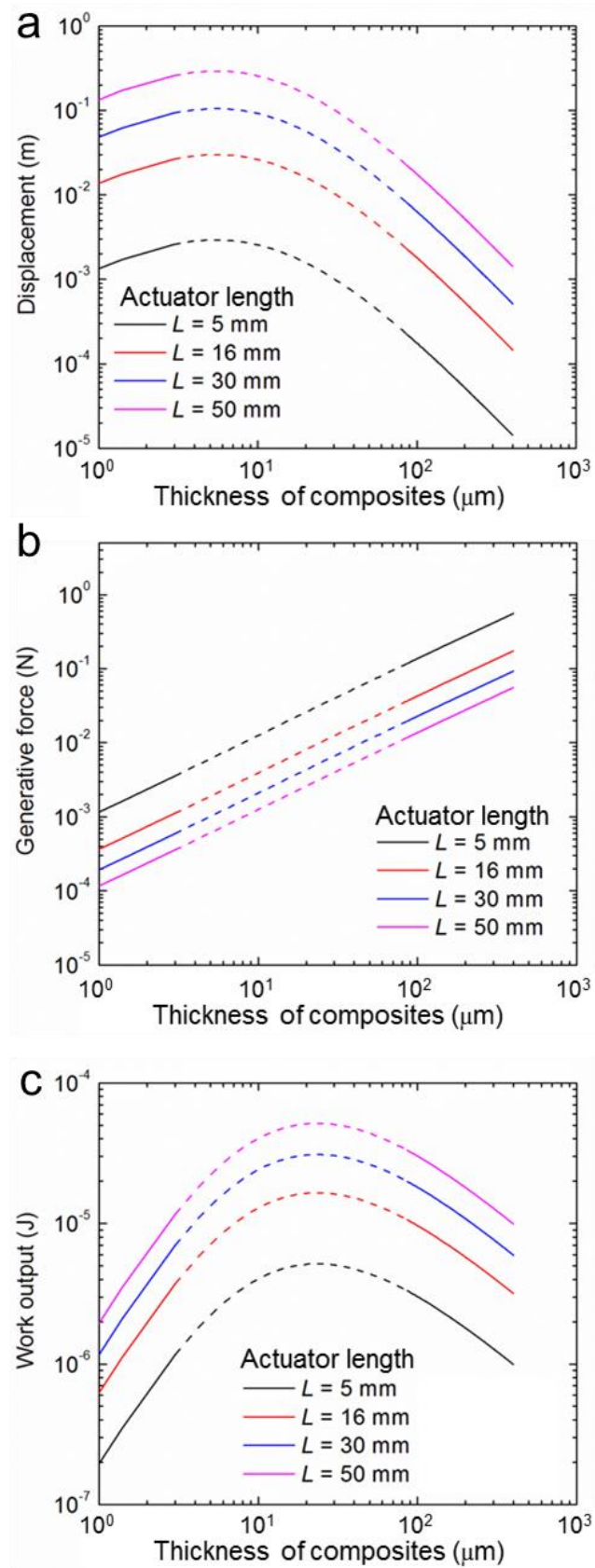


Fig. 5-15 Relationship between thickness of the composites and (a) bending displacement, (b) generative force and (c) work output of the actuator with the thickness of the Al foil layer of 10  $\mu\text{m}$ .

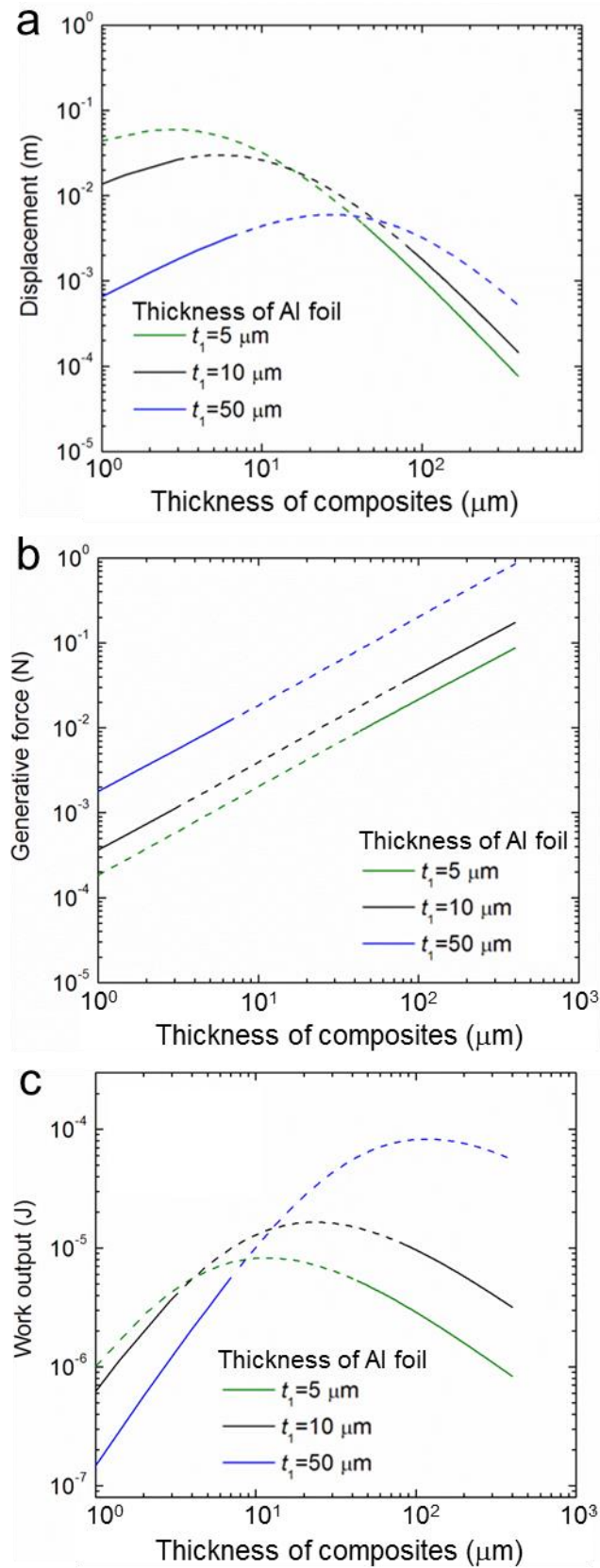


Fig. 5-16 Relationship between thickness of the composites and (a) bending displacement, (b) generative force and (c) work output of the actuator with the length of 16 mm.

## 5.4 結言

本章では、これまでに報告されている CNT 複合材料アクチュエータについて総括するとともに、アクチュエータ特性チャートに基づき、第4章で作製したアクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能評価を行った。また、仕事量が最大となるアクチュエータの寸法条件を検討する目的で、第4章で作製したアクチュエータの曲げ変形量の測定結果と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の実験結果に基づいて、アクチュエータの曲げ変形、発生力ならびに仕事量に及ぼすアクチュエータの長さ、複合材料層の厚さならびに金属箔層の厚さの影響を評価した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 開発材料は、従来の CNT 熱アクチュエータに比べて、短時間で駆動できる可能性が示された。また、温度変化が同一の場合、金属バイメタルの熱アクチュエータに比べて大きく曲げ変形を生じることがわかった。
- (2) 曲げ変形量は従来材料と比べて同程度であるものの、印加電圧は従来の熱アクチュエータに比べて1桁程度小さく、イオン性高分子アクチュエータと同程度の低電圧で駆動できることがわかった。
- (3) 配向 MWCNT を添加した複合材料と金属箔を組み合わせることで、開発材料は従来の CNT アクチュエータに比べて大きなヤング率を有していることがわかった。また、高い剛性に起因して小さな寸法で大きな発生力が発現することが認められた。
- (4) 曲げ変形量を従来材料と同程度に維持しつつ発生力を大きくすることで、仕事量ならびに出力密度の向上が認められた。
- (5) アクチュエータの長さに関わらず複合材料の厚さがアルミニウム箔の厚さに対して2.4倍程度のときにアクチュエータの仕事量が最大となることが認められ、アクチュエータの寸法を適切に設計することで更なる出力特性を向上させることができることが示された。

## 参考文献

- (1) L.Z. Chen, C.H. Liu, K. Liu, C.Z. Meng, C.H. Hu, J.P. Wang and S.S. Fan, Easy-Operable Bending Actuator Based on Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composites, *ACS Nano*, **5** (2011) 1588-1593.
- (2) D.K. Seo, T.J. Kang, D.W. Kim and Y.H. Kim, Twistable and bendable actuator: a CNT/polymer sandwich structure driven by thermal gradient, *Nanotechnology*, **23** (2012) 075501.
- (3) Y Hu, G.F. Wang, X.M. Tao and W. Chen, Low-Voltage-Driven Sustainable Weightlifting Actuator Based on Polymer–Nanotube Composite, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212** (2011) 1671-1676.
- (4) A.T. Sellinger, D.H. Wang, L.S. Tan and R.A. Vaia, *Advanced Materials*, **22** (2010) 3430-3435.
- (5) Y. Hu, W. Chen, L.H. Lu, J.H. Liu and C.R. Chang, Electromechanical actuation with controllable motion based on a single-walled carbon nanotube and natural biopolymer composite, *ACS Nano*, **4** (2010) 3498-3502.
- (6) L.Z. Chen, C.H. Liu, C.H. Hu and S.S. Fan, Electrothermal actuation based on carbon nanotube network in silicone elastomer, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 263104.
- (7) C. Park, J.H. Kang, J.S. Harrison, R.C. Costen and S.E. Lowther, Actuating Single Wall Carbon Nanotube–Polymer Composites: Intrinsic Unimorphs, *Advanced Materials*, **20** (2008) 2074-2079.
- (8) S. Deshmukh and Z. Ounaies, Single walled carbon nanotube (SWNT)–polyimide nanocomposites as electrostrictive materials, *Sensors and Actuators A*, **155** (2009) 246-252.
- (9) N. Terasawa, N. Ono, K. Mukai, T. Koga, N. Higashi and K. Asaka, High performance polymer actuators based on multi-walled carbon nanotubes that surpass the performance of those containing single-walled carbon nanotubes Effects of ionic liquid and composition, *Sensors and Actuators B*, **163** (2012) 20-28.
- (10) K. Mukai, K. Asaka, T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, N. Terasawa, D.N. Futaba, K. Hata, T. Fukushima and T. Aida, Highly Conductive Sheets from Millimeter-Long Single-Walled Carbon Nanotubes and Ionic Liquids: Application to Fast-Moving, Low-Voltage Electromechanical Actuators Operable in Air, *Advanced Materials*, **21** (2009) 1582-1585.
- (11) T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives, *Sensors and Actuators B*, **141** (2009) 179-186.

- (12) V. Palme, J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Janes, E. Lust and A. Aabloo, Impact of carbon nanotube additives on carbide-derived carbon-based electroactive polymer actuators, *Carbon*, **50** (2012) 4351-4358.
- (13) P.J. Cottinet, C. Souders, D. Labrador, S. Porter, Z. Ling, B. Wang and C. Zhang, Nonlinear strain–electric field relationship of carbon nanotube buckypaperNafion actuators, *Sensors and Actuators A*, **170** (2011) 164-171.
- (14) 山中俊佑, 権田良平, 川崎亮, 坂元宏規, 馬久地裕, 久野昌樹, 塚田高行, 放電プラズマ焼結法によるカーボンナノチューブ/ニッケル複合材料の作製と熱的物性の評価, *日本金属学会誌*, **70** (2006) 721-728.
- (15) 山口章三郎, 新版 プラスチック材料選択のポイント (JIS 使い方シリーズ), (日本規格協会, 2003).
- (16) 山谷正明, シリコーン 広がる応用分野と技術動向, (化学工業日報社, 2003).
- (17) Kanthal AB, Thermostatic Bimetal Handbook, Box 518, S-734 27 Hallstahammar, Sweden.
- (18) Q.M. Wnag, Q. Zhang, B. Xu, R. Liu and L.E. Cross, Nonlinear piezoelectric behavior of ceramic bending mode actuators under strong electric fields, *Journal of Applied Physics*, **86** (1999) 3352-3360.
- (19) J.P. Yang, X.C. Deng and T.C. Chong, An electro-thermal bimorph-based microactuator for precise track-positioning of optical disk drives, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **15** (2005) 958-965.
- (20) 国立天文台編, 理科年表, (丸善出版, 2015).
- (21) 社団法人日本アルミニウム協会, アルミニウム材料データベース (<http://metal.matdb.jp/JAA-DB/>).





## 第 6 章

### 結論

近年、半導体デバイスや微小電気機械システム (MEMS) 等のマイクロ・ナノスケールの機械システムが急速に発達し、これらの機械システムを作動させるためのナノ・マイクロスケールのアクチュエータ開発が行われている。例えば、光学ドライブの磁気ヘッド先端に用いられるマイクロミラーの位置制御に用いるアクチュエータとして、シリコンと  $\text{SiO}_2$  の積層材料によるマイクロ熱アクチュエータの適用が検討されている。従来マイクロデバイスで用いられているシリコンや  $\text{SiO}_2$  等のセラミックス材料は高い剛性を有していることから、アクチュエータが外部に対して大きな力を発揮することができる。しかしながら、低靱性に起因してアクチュエータの変位量は小さい。最近では、ポリマーMEMS と呼ばれる、高分子を用いた MEMS デバイスに関する研究が活発に行われており、従来のシリコンを用いたアクチュエータに比べて変位特性が大幅に向上したアクチュエータが開発されている。高分子材料は柔軟性があり大きな変位が得られるものの、ヤング率が小さいために発生力が小さい。そこで、高分子材料に比べて剛性が高く、セラミックスに比べて大きな変位が得られる高分子複合材料が注目されている。マイクロアクチュエータに複合材料を適用することを考えた場合、その寸法の小ささから、ガラス繊維や炭素繊維の活用は困難である。CNTs は直径が数 nm、長さが数  $\mu\text{m}$  の小さな寸法、かつ優れた力学、電気伝導、熱伝導特性を有していることから、複合材料のマイクロアクチュエータの応用に有用な材料であると期待される。

CNT 複合材料を用いたアクチュエータの開発は熱アクチュエータ、電歪アクチュエータならびにイオン性高分子アクチュエータ等の様々な駆動メカニズムで検討されており、作製したアクチュエータの印加電圧と変位量の関係ならびに印加電圧の周波数特性について実験的に評価されている。しかしながら、既往の報告ではアクチュエータの変位量にのみ焦点が当てられており、どの程度の力が発生しているのかについてはほとんど評価されていない。発生力は、同一寸法かつ同一の曲げ変形量である場合、構成材料のヤング率の増加に伴い大きくなる。CNT 複合材料アクチュエータを構成している複合材料では、CNTs は 2 次元あるいは 3 次元に配向しているため、CNTs を配合することによる複合材料のヤング率の大きな増大には至っていないことが予想され、CNTs の配合が発生力に及ぼす影響は小さいと考えられる。近年、シリコン基板に合成した CNT アレイから CNTs を水平方向に引出すことで、面内に一

方向に配向した CNT シート (配向 CNT シート) の作製技術が開発された。この CNT シートに樹脂を含浸した配向 CNT 複合材料が作製されるようになり、従来の CNT がランダムに配向した高分子複合材料に比べて機械的特性を大きく向上させることが可能となった。また、グラフェンシートの内面方向ならびに SWCNTs の軸方向は負の熱膨張係数であることが報告されている。高分子材料の熱膨張係数は  $10^5$  程度であり、CNTs の熱膨張係数は高分子材料に比べて小さいことから、高分子材料に CNTs を一方向に配合することで、CNTs の配向方向における複合材料の熱膨張係数を大幅に小さくすることができると考えられる。したがって、複合材料と熱膨張係数の大きな材料を組み合わせることで、両材料の熱膨張係数の差が大きくなり、大きな変位特性を有するアクチュエータを作製することができることに加えて、複合材料のヤング率を大きく向上させることができることから、アクチュエータの発生力を大きくすることができると考えられる。

本論文では配向 MWCNTs の配合による複合材料の高剛性化と高出力特性を有するアクチュエータ材料の開発を主目的とし、配向 MWCNT/エポキシ複合材料と金属箔からなる積層片持はり構造を有するアクチュエータ材料の作製ならびにアクチュエータ特性評価を行い、アクチュエータ特性チャートに基づき既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能評価を行った。以下、各章ごとに得られた知見を列記する。

第2章では、CNT/高分子複合材料の高剛性化と、アクチュエータ材料設計のための複合材料のヤング率推定モデルを構築することを主目的とした。配向 MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の機械的特性評価と SEM ならびに TEM を用いた微視組織観察を行った。MWCNTs のヤング率ならびに引張強度は、SEM 観察下で引張試験を行うことで評価した。また、MWCNTs のヤング率と配向性を考慮することで、複合材料のヤング率推定モデルを構築した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) MWCNTs の引張試験を行い、本研究で使用した MWCNTs の公称破断強度ならびに公称ヤング率はそれぞれ 6.6 GPa と 270 GPa であることがわかった。
- (2) MWCNT シートを使用した MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、複合材料の微視組織観察を行った。エポキシ樹脂が含浸せずにボイドになっている様子や、エポキシ樹脂に富み MWCNTs が疎の状態になっている様子は認められなかったことから、配向

MWCNTs を配合したエポキシ複合材料の作製に成功した。複合材料に含まれる MWCNTs はおおむね一方向に配合しているものの、配向性の乱れた MWCNTs やうねりを有する MWCNTs も観察された。

- (3) 作製した複合材料の引張強度ならびにヤング率は MWCNT 添加量の増加に伴い増大し、既往の報告と同程度の高い値を有していることがわかった。MWCNTs の公称ヤング率と複合材料内部での配向性を考慮することにより、複合材料のヤング率を複合則を用いて推定することが可能となった。

第3章では、MWCNT/エポキシ複合材料の電気伝導特性と熱膨張係数の評価ならびにアクチュエータ材料設計のための複合材料の熱膨張係数推定モデルを構築することを主目的とし、複合材料の電気伝導率の測定ならびに熱膨張係数の測定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) MWCNTs の配向性と高い添加量に起因して、作製した複合材料は既往の CNT アクチュエータを構成する複合材料に比べて高い電気伝導特性を有することがわかった。
- (2) MWCNTs の添加により、複合材料 (MWCNTs の配向方向に対して平行方向) の熱膨張係数は MWCNT 未添加のエポキシ樹脂比べて小さくなることが認められた。本研究の実験条件においては、複合材料は負の熱膨張係数を有しており、MWCNT 添加量の増加に伴い複合材料の熱膨張係数は小さくなる傾向が認められた。
- (3) 複合材料の熱膨張係数と第2章で得られた MWCNTs のヤング率を用いることで、MWCNTs の軸方向の熱膨張係数は負の値を有していることが明らかとなり、その値は  $-2.6 \times 10^{-5} - -1.0 \times 10^{-5}$  であることが推定された。さらに、推定した MWCNTs の熱膨張係数を用いることで、複合材料の熱膨張係数を推定することが可能となった。

第4章では、第2章ならびに第3章で得られた複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の推定モデルを用いて大きな変位と発生力を発現させるためのアクチュエータ材料の設計指針を構築した。ここで、得られた知見に基づき、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を用いた積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに周波数との関係の実験的評価と発生力の推定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 材料力学的解析により，複合材料に金属箔を接着した積層材料を作製することでアクチュエータの曲げ変形量と発生力を大きくすることができると推定された。
- (2) 配向 MWCNTs を配合した複合材料と金属箔を接着した積層片持はりに電圧を印加することで複合材料層側に曲がる変形が観察され，配向 MWCNT/エポキシ複合材料によるアクチュエータの作製に成功した。
- (3) 曲げ変形量は印加電圧の 2 乗ならびに温度変化に比例して増大することが認められ，電圧の印加に伴うジュール加熱による複合材料の熱収縮ならびに複合材料に接着した相手材料の熱膨張が主たる駆動メカニズムであることが示された。また，10 V 以下の低電圧で mm オーダーの駆動が可能であることがわかった。
- (4) 開発材料において推定される発生力は，複合材料ならびに金属箔のヤング率の増大に伴い大きくなることがわかった。
- (5) 曲げ変形量は印加電圧の周波数の増大に伴い減少するものの，本実験における周波数の範囲内 ( $\leq 2.5$  Hz) では印加電圧に追従することが認められた。

第5章では，これまでに報告されている CNT 複合材料アクチュエータについて総括するとともに，アクチュエータ特性チャートに基づき，第4章で作製したアクチュエータと既往の研究で報告されている CNT 複合材料アクチュエータとの性能評価を行った。また，仕事量が最大となるアクチュエータの寸法条件を検討する目的で，第4章で作製したアクチュエータの曲げ変形量の測定結果と複合材料のヤング率ならびに熱膨張係数の実験結果に基づいて，アクチュエータの曲げ変形，発生力ならびに仕事量に及ぼすアクチュエータ長，複合材料層の厚さならびに金属箔層の厚さの影響を評価した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 開発材料は，従来の CNT 熱アクチュエータに比べて，短時間で駆動できる可能性が示された。また，温度変化が同一の場合，金属バイメタルの熱アクチュエータに比べて大きく曲げ変形を生じることがわかった。
- (2) 曲げ変形量は従来材料と比べて同程度であるものの，印加電圧は従来の熱アクチュエータに比べて 1 桁程度小さく，イオン性高分子アクチュエータと同程度の低電圧で駆動できることがわかった。

- (3) 配向 MWCNT を添加した複合材料と金属箔を組み合わせることで、開発材料は従来の CNT アクチュエータに比べて大きなヤング率を有していることがわかった。また、高い剛性に起因して小さな寸法で大きな発生力が発現することが認められた。
- (4) 曲げ変形量を従来材料と同程度に維持しつつ発生力を大きくすることで、仕事量ならびに出力密度の向上が認められた。
- (5) アクチュエータの長さに関わらず複合材料の厚さがアルミニウム箔の厚さに対して 2.4 倍程度のときにアクチュエータの仕事量が最大となることが認められ、アクチュエータの寸法を適切に設計することで更なる出力特性を向上させることができることが示された。



## 付録

### 熱アクチュエータにおける曲げ変形量の測定

第4章では、配向 MWCNT/エポキシ複合材料と金属箔を用いた積層片持はり構造のアクチュエータを作製し、アクチュエータの曲げ変形量と印加電圧の大きさならびに周波数との関係の実験的評価と発生力の推定を行った。ここでは第4章で作製したアクチュエータを用いた単一動作評価実験ならびに周期動作評価実験における全ての実験結果を記載する。図 A-1–図 A-8 に単一動作評価実験における実験時間とアクチュエータの曲げ変形量ならびに印加電圧との関係を示す。また、図 A-9–図 A-16 に周期動作評価実験における実験時間とアクチュエータの曲げ変形量ならびに印加電圧との関係を示す。供試体は、MWCNTs を 13.4 vol.%, 14.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料とアルミニウム箔を用いた短冊型アクチュエータ, MWCNTs を 16.0 vol.% ならびに 28.0 vol.% 添加した複合材料とステンレス箔を用いた短冊型アクチュエータ, MWCNTs を 10.9 vol.% 添加した複合材料と PPS フィルムを用いた短冊型アクチュエータ, ならびに MWCNTs を 14.4 vol.% ならびに 25.1 vol.% 添加した複合材料とアルミニウム箔を用いた U 字型アクチュエータである。

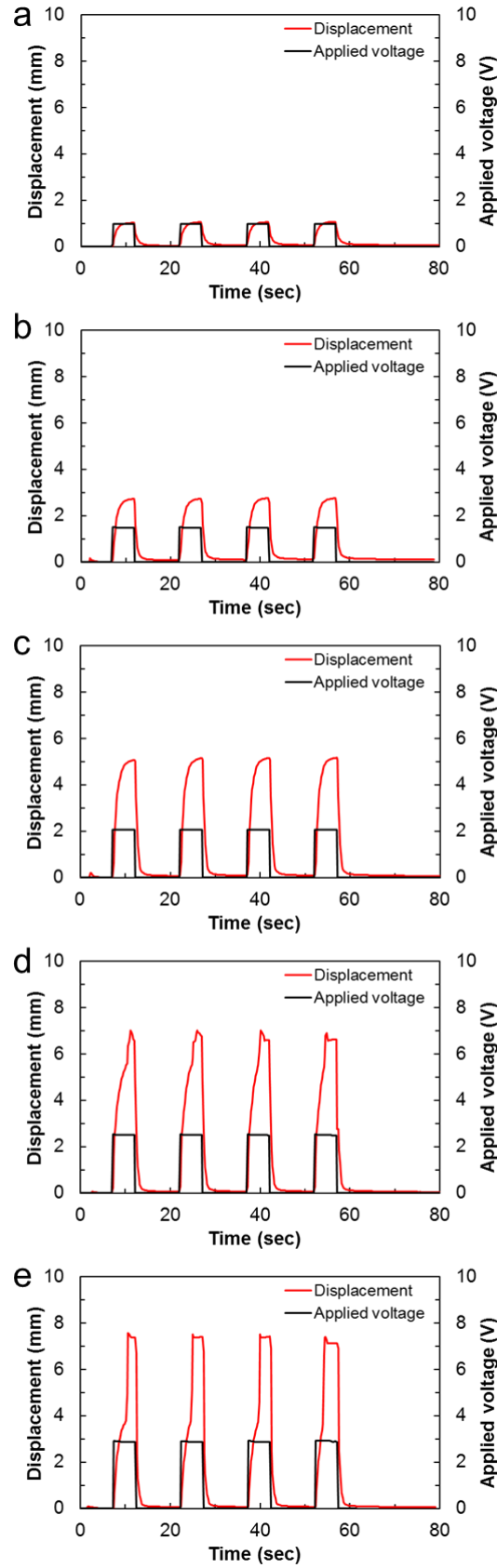


Fig. A-1 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 13.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 1.0 V, (b) 1.5 V, (c) 2.1 V, (d) 2.6 V and (e) 2.9 V.



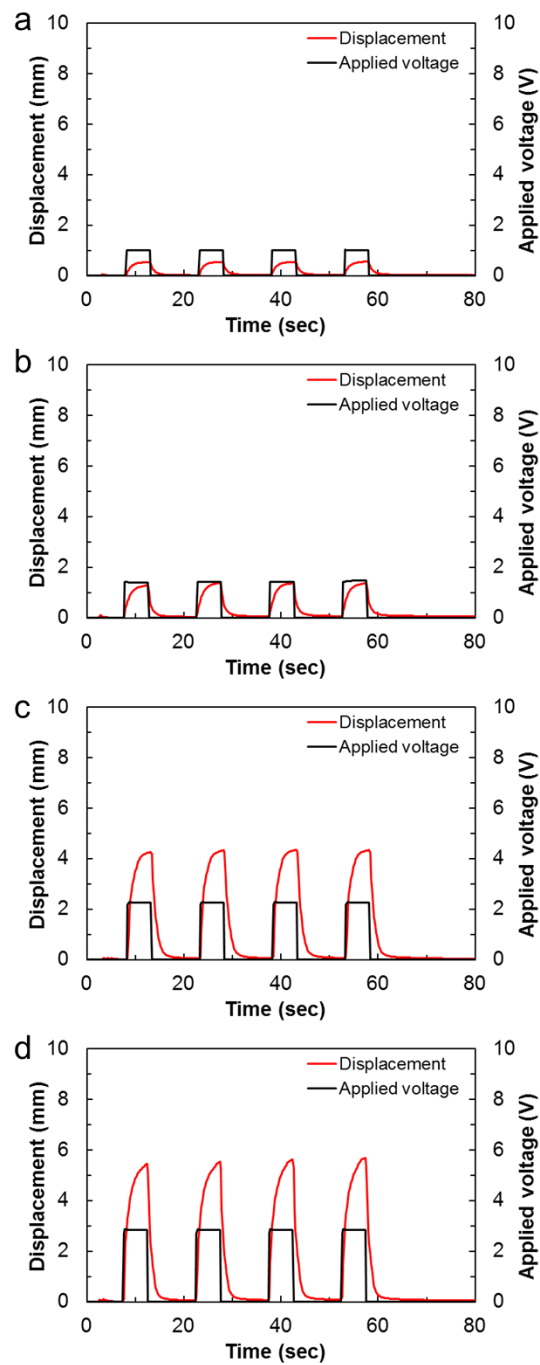


Fig. A-2 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 1.0 V, (b) 1.4 V, (c) 2.3 V and (d) 2.9 V.

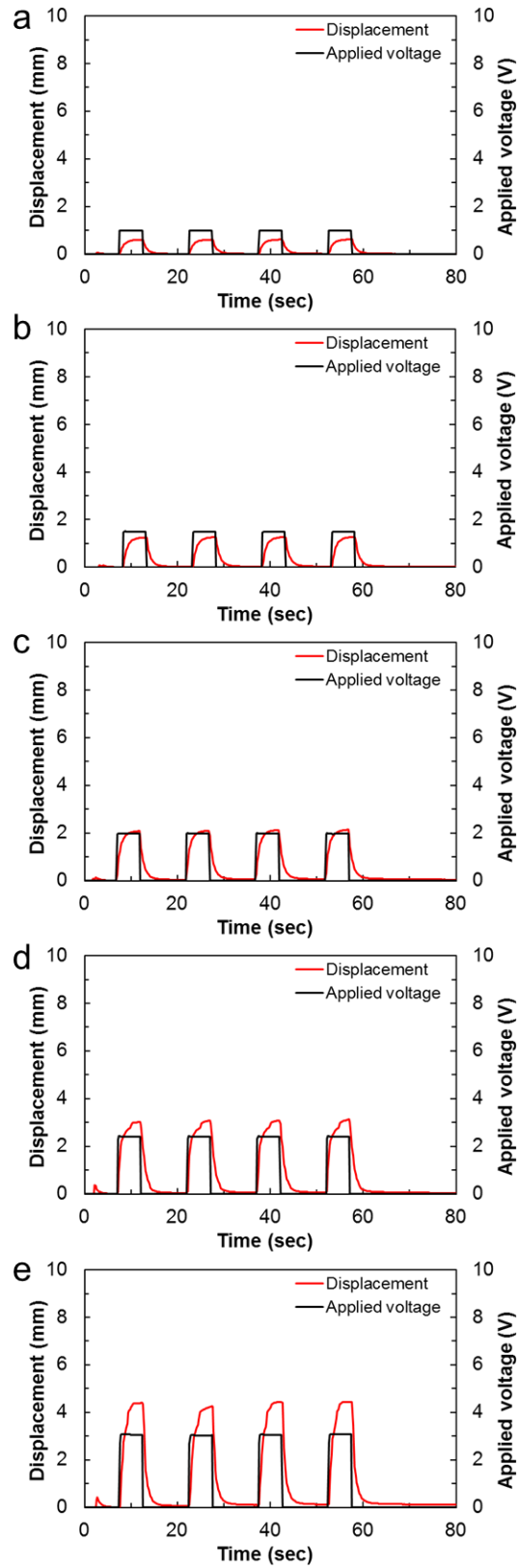


Fig. A-3 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 25.1 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 1.0 V, (b) 1.5 V, (c) 2.0 V, (d) 2.4 V and (e) 3.1 V.

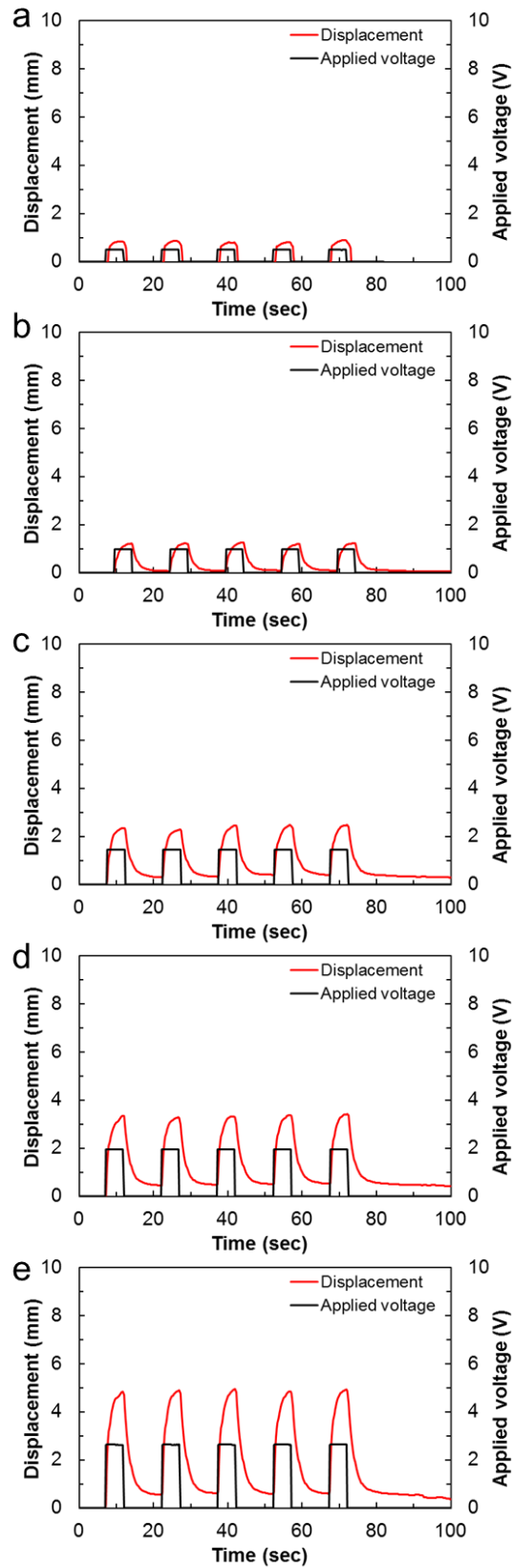


Fig. A-4 Bending responses of the composite/SUS foil strip-shaped actuator containing 16.0 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 0.5 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V, (d) 2.0 V and (e) 2.7 V.

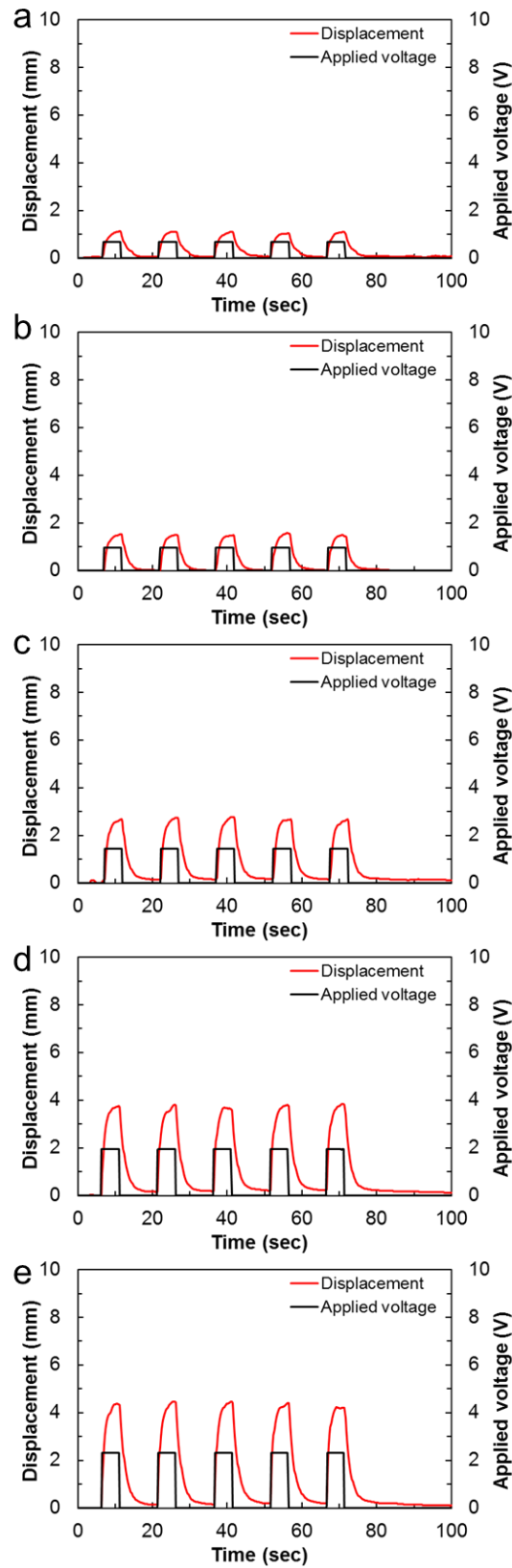


Fig. A-5 Bending responses of the composite/SUS foil strip-shaped actuator containing 28.0 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 0.7 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V, (d) 2.0 V and (e) 2.4 V.

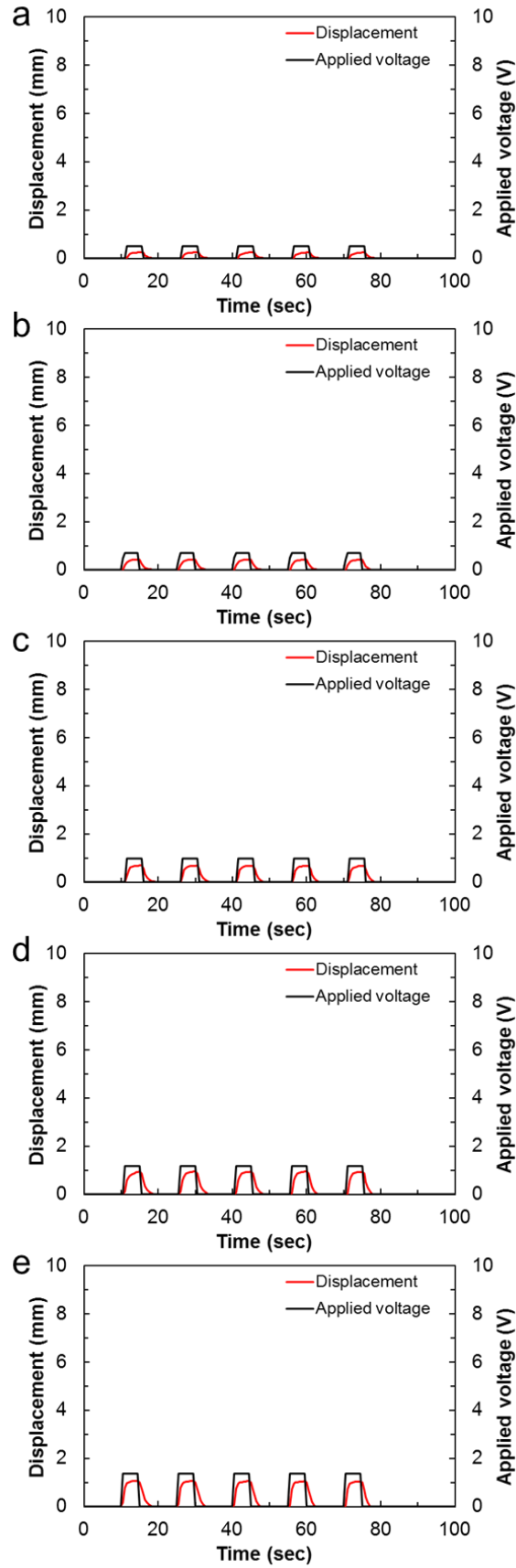


Fig. A-6 Bending responses of the composite/PPS film strip-shaped actuator containing 10.9 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 0.5 V, (b) 0.7 V, (c) 1.0 V, (d) 1.2 V and (e) 1.4 V.

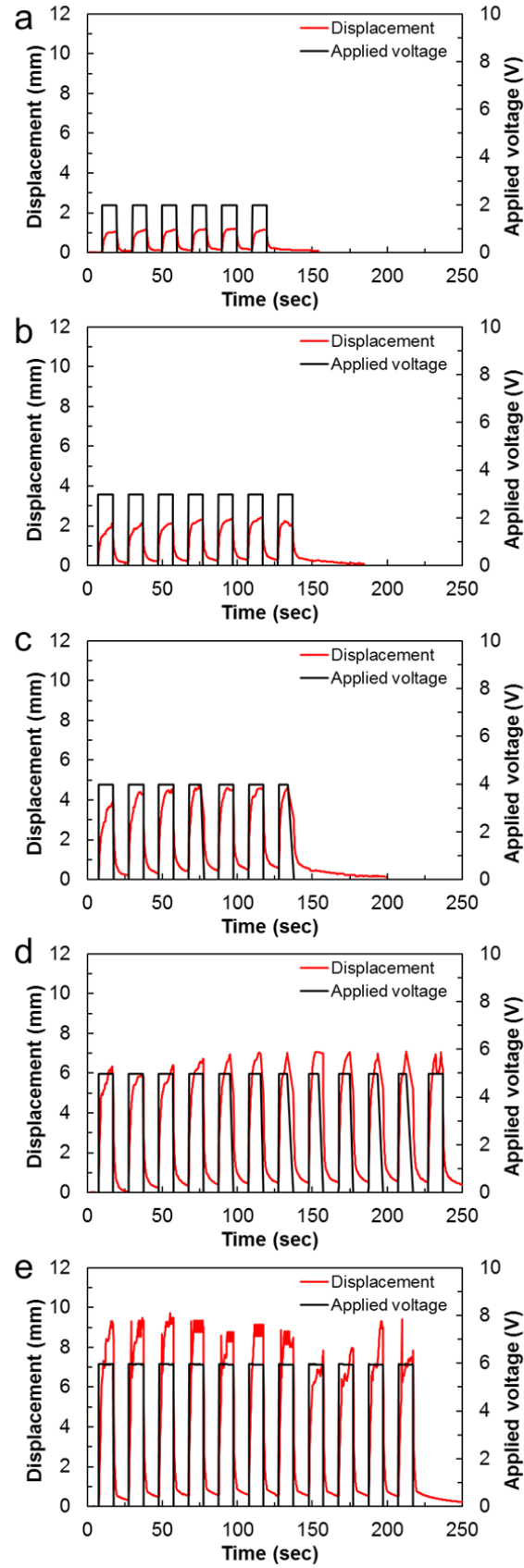


Fig. A-7 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuator containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 2.0 V, (b) 3.0 V, (c) 4.0 V, (d) 5.0 V and (e) 6.0 V.

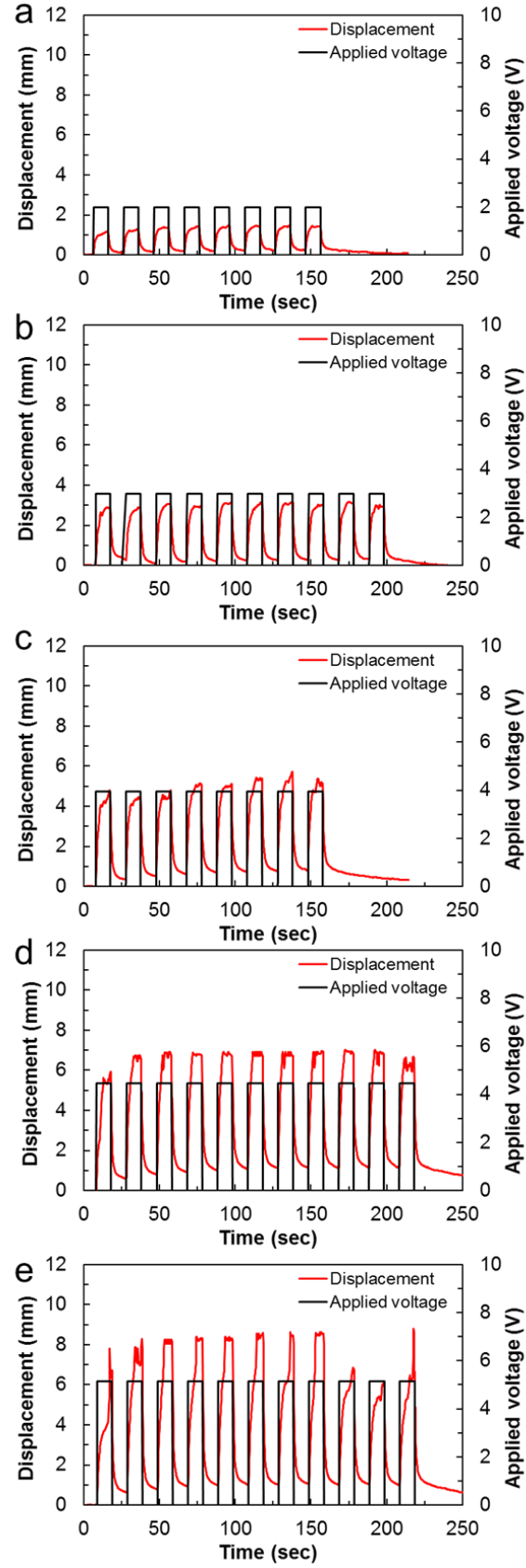


Fig. A-8 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuator containing 25.1 vol.% MWCNTs at an applied voltage of (a) 2.0 V, (b) 3.0 V, (c) 4.0 V, (d) 4.5 V and (e) 5.2 V.

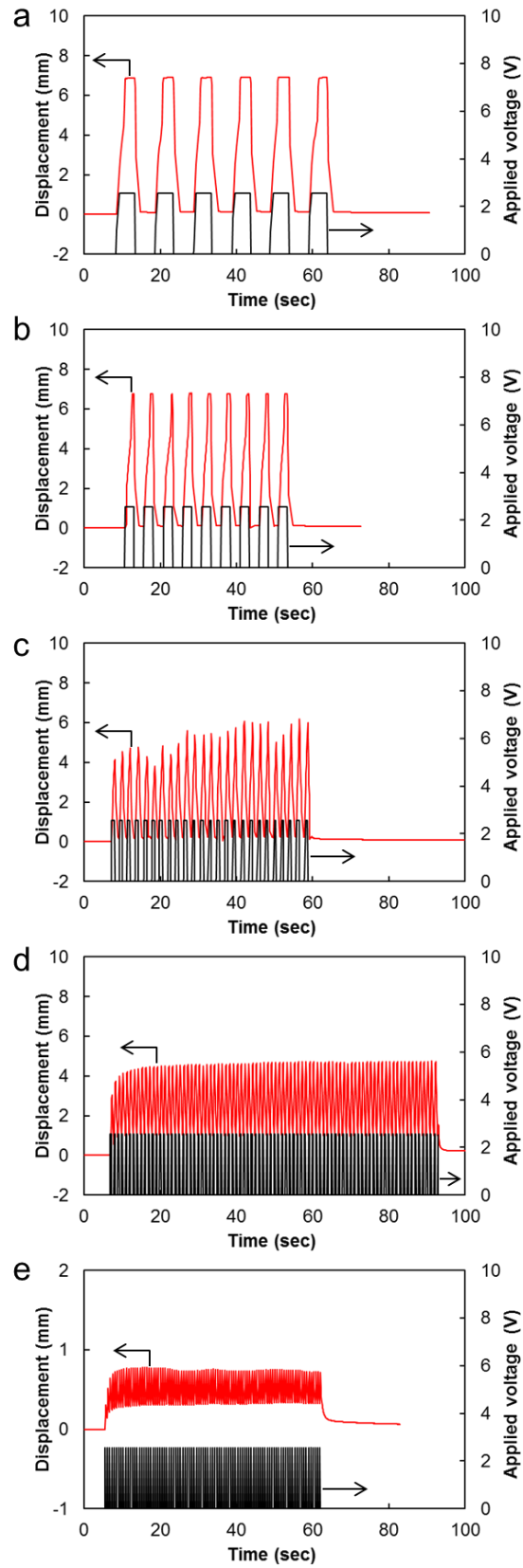


Fig. A-9 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 13.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 2.6 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.



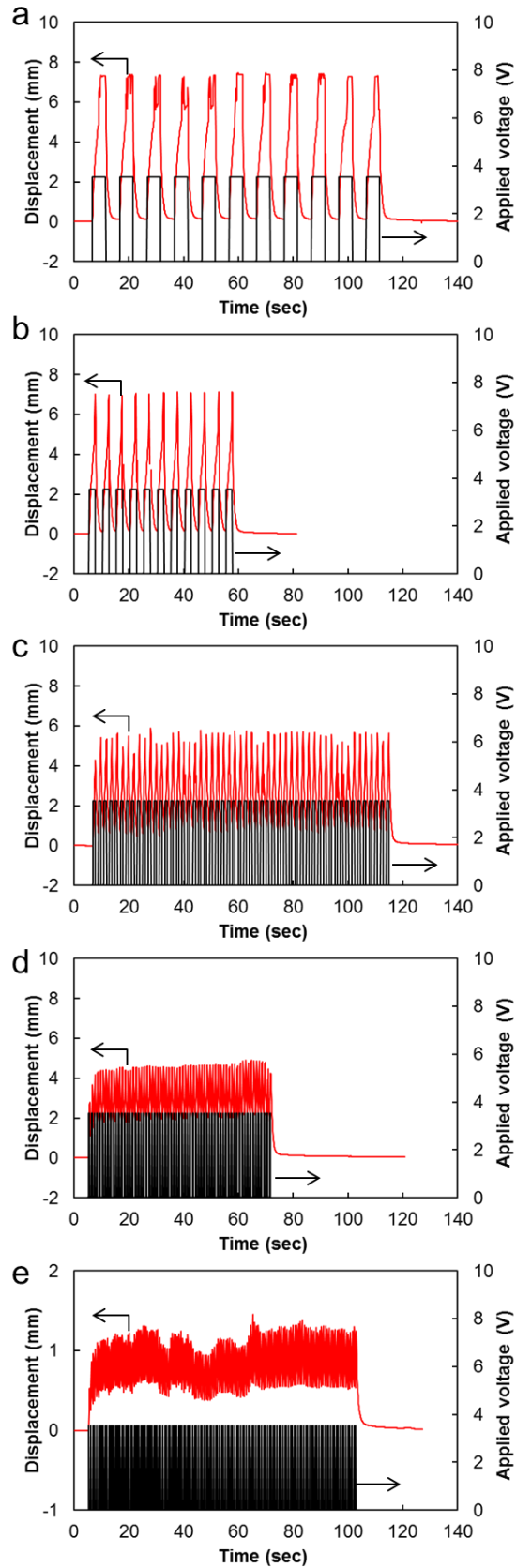


Fig. A-10 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 3.6 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b) 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

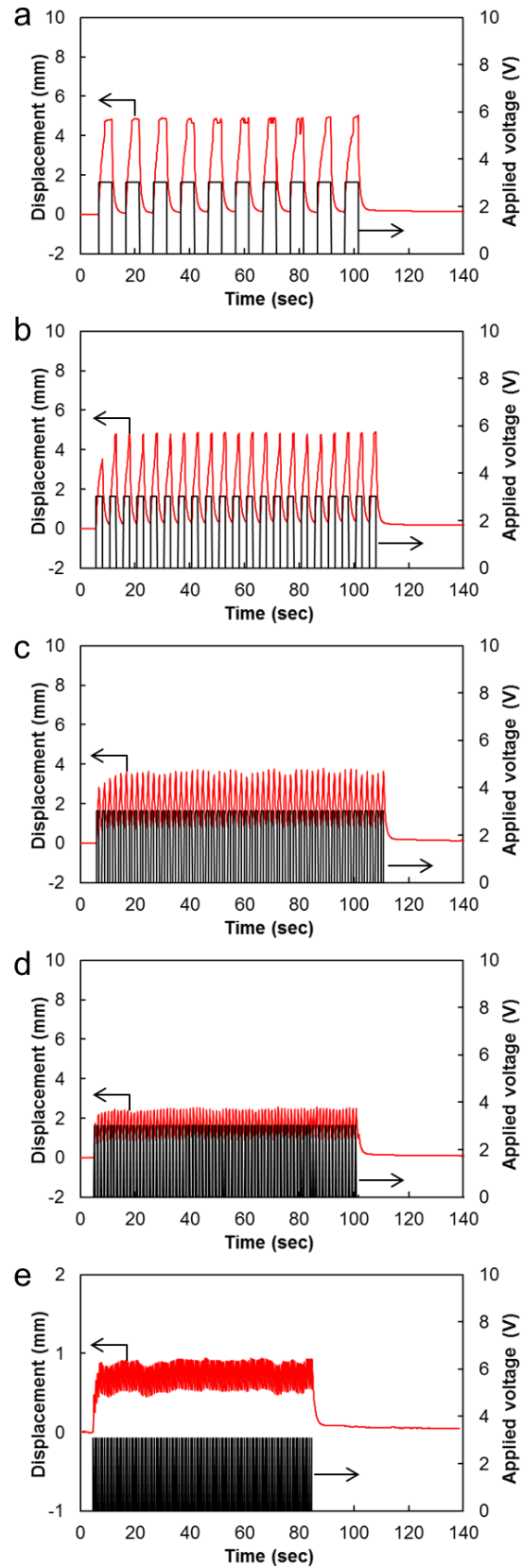


Fig. A-11 Bending responses of the composite/Al foil strip-shaped actuator containing 25.1 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 3.1 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

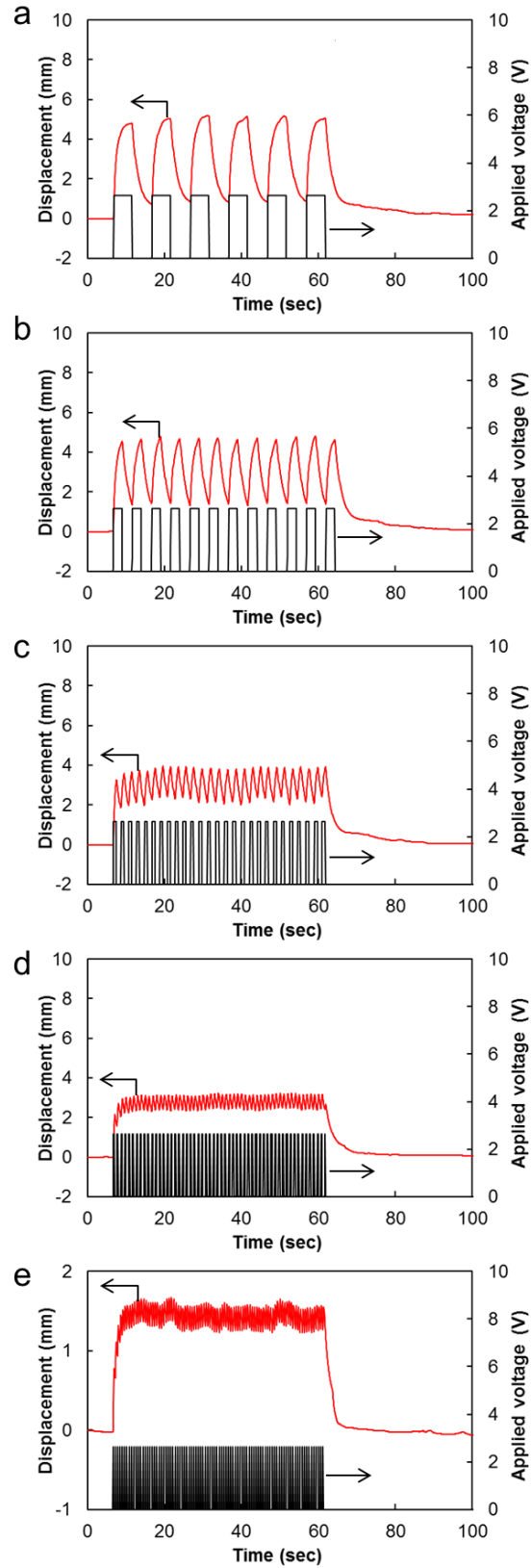


Fig. A-12 Bending responses of the composite/SUS foil strip-shaped actuator containing 16.0 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 2.7 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

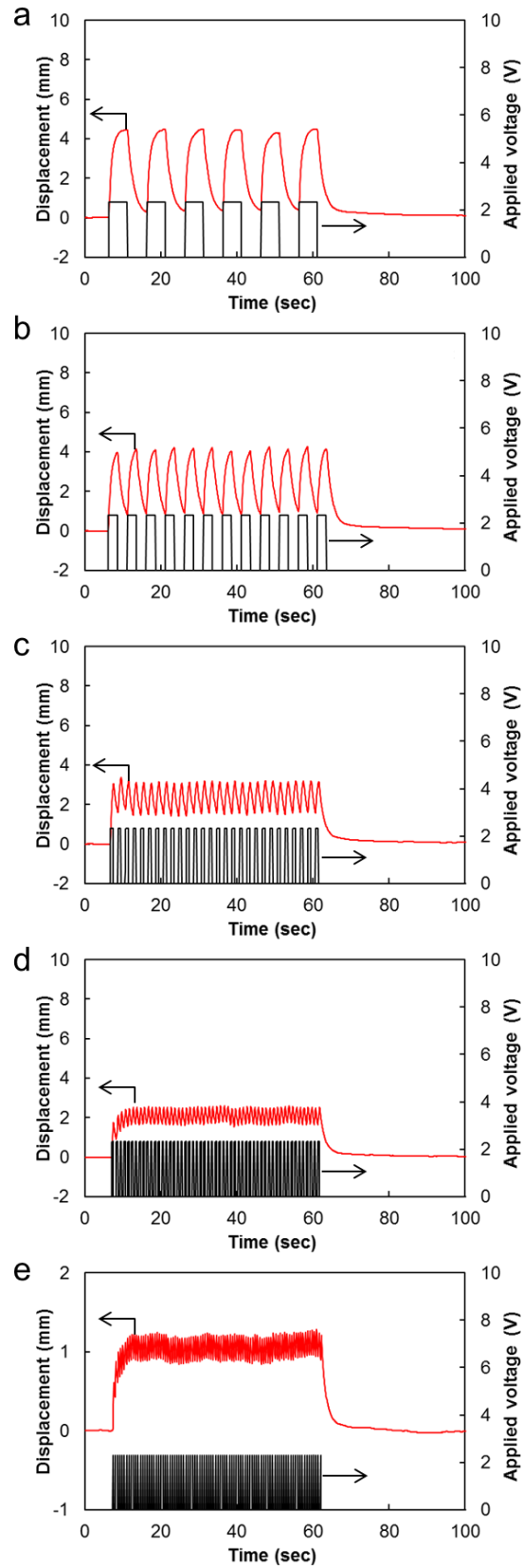


Fig. A-13 Bending responses of the composite/SUS foil strip-shaped actuator containing 28.0 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 2.4 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b) 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

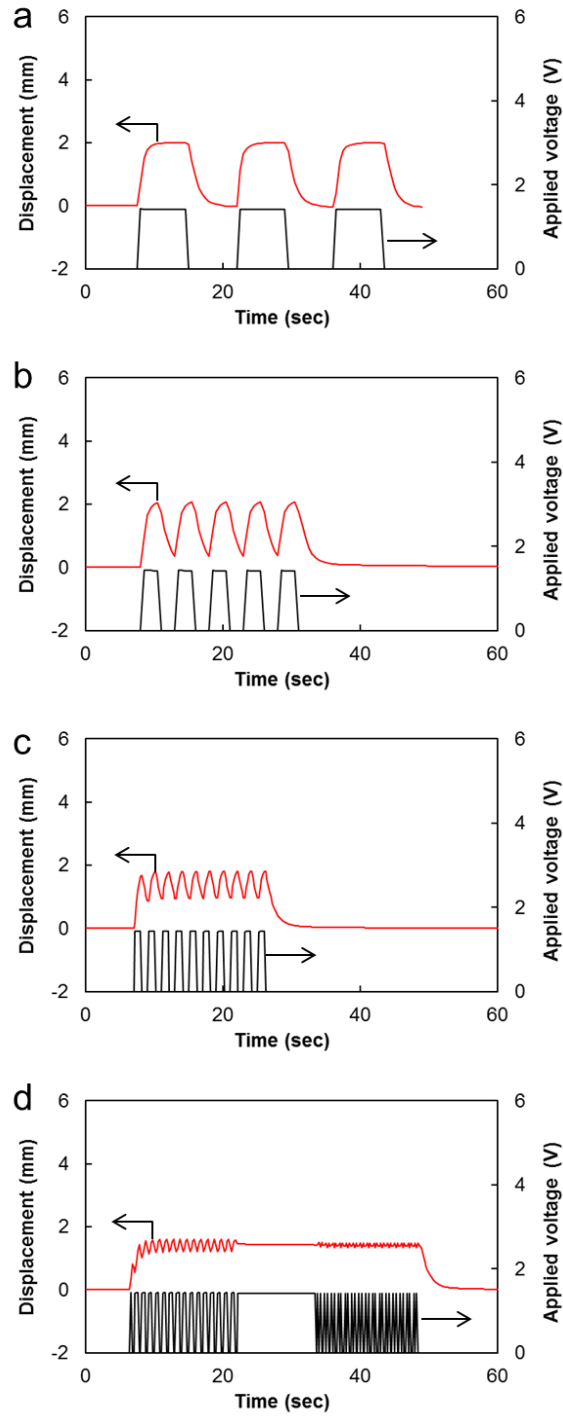


Fig. A-14 Bending responses of the composite/PPS film strip-shaped actuator containing 10.9 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 1.4 V with frequency of (a) 0.07 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz and (d) 1.0 Hz and 2.0 Hz.

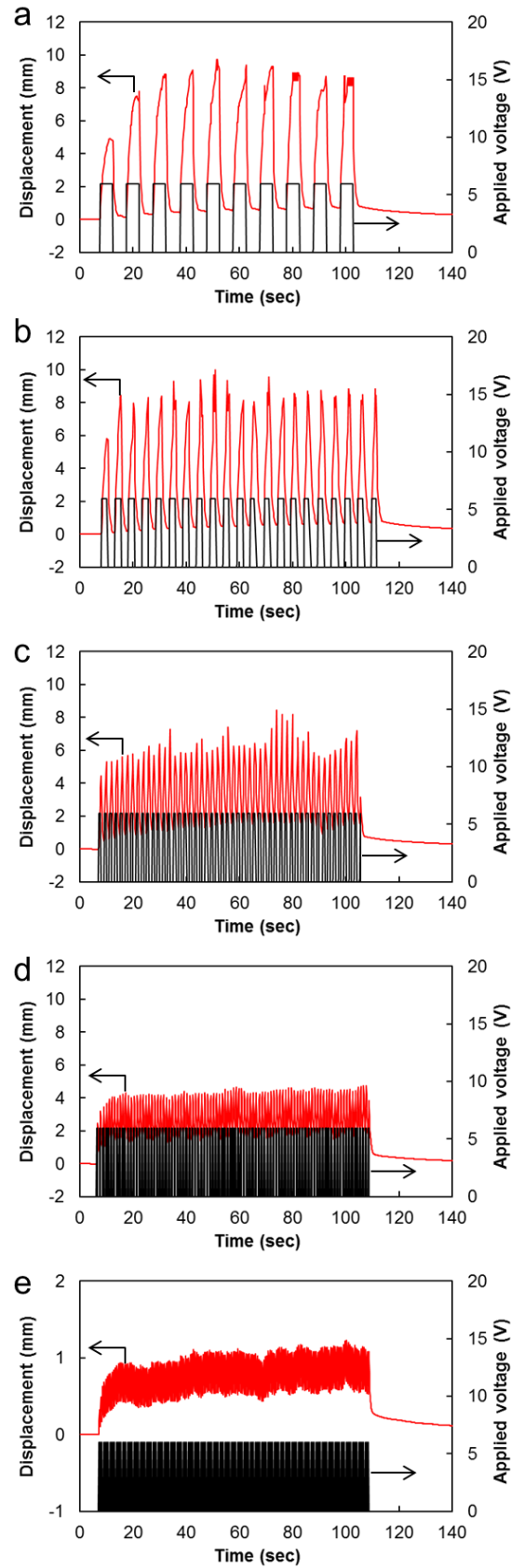


Fig. A-15 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuator containing 14.4 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 6.0 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.

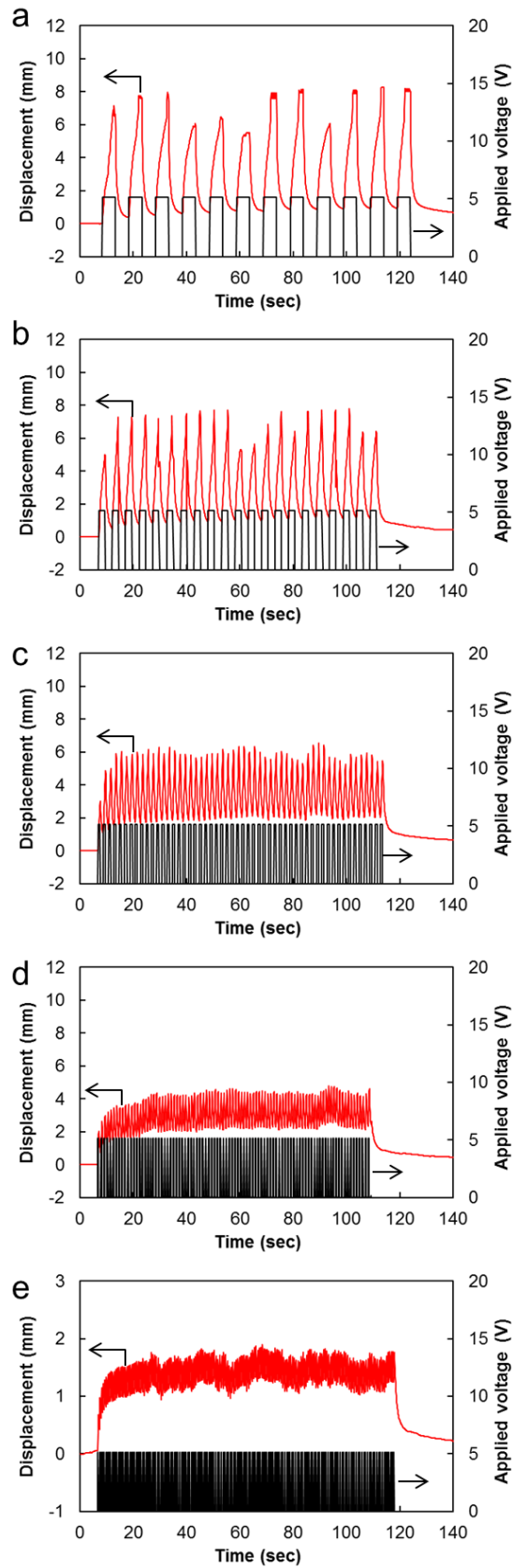


Fig. A-16 Bending responses of the composite/Al foil U-shape actuator containing 25.1 vol.% MWCNTs at an applied voltage of 5.2 V with frequency of (a) 0.1 Hz, (b), 0.2 Hz, (c) 0.5 Hz, (d) 1.0 Hz and (e) 2.5 Hz.





## 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センターの橋田俊之教授に厚く感謝の意を表します．

本論文をまとめるにあたり，貴重な御指導ならびに御教示を頂きました，東北大学大学院環境科学研究科の高橋弘教授，東北大学大学院工学研究科の小野崇人教授，東北大学大学院環境科学研究科の佐藤義倫准教授ならびに東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センターの山本剛助教に深く感謝の意を表します．

多大なるご教示とご討論を賜りました東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センターの佐藤一永准教授に深く感謝の意を表します．

本研究で使用した MWCNT のご提供，MWCNT 合成実験ならびに MWCNT シートの作製にあたり，多大なるご協力を賜りました静岡大学工学部の井上翼准教授，島村佳伸准教授，大島かほりさん，林航平君に深く御礼申し上げます．

MWCNT/エポキシ複合材料の作製にあたり，多大なるご協力を賜りました宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 複合材技術研究センターの小笠原俊夫主幹研究員，東京大学大学院新領域創成科学研究科の津田皓正氏 (現 東レ株式会社) ならびに青山学院大学理工学部の仲本兼悟君，塩田一馬君に深く御礼申し上げます．

TEM 観察にあたり，多大なるご協力を賜りました東北大学大学院工学研究科技術部合同計測分析班の宮崎孝道氏に深く御礼申し上げます．

アクチュエータ特性評価実験にあたり，多大なるご協力を賜りました東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センターの鈴木研准教授に深く御礼申し上げます．

材料加工，実験装置の整備ならびに実験結果の解析にあたり，多大なるご協力を賜りました東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センターの大賀延行氏，坂本

正氏，福田正氏ならびに鈴木南枝氏に深く御礼申し上げます．

回帰分析を行うにあたり，多大なるご協力を賜りました東北大学未来科学技術センターの渡邊真史准教授に深く御礼申し上げます．

東北大学大学院工学研究科の川合祐輔助教（現 株式会社デンソー）ならびに猪股直生助教には本研究に有益なるご指導とご助言を賜りました．心より御礼申し上げます．

本研究を進めるにあたり，貴重なご指導とご助言を賜りました東北大学大学院環境科学研究科の上高原理暢准教授ならびに東北大学大学院工学研究科の竹野貴法助教に深く御礼申し上げます．

NEC トーキン株式会社の相澤周二様ならびに橋本孝俊様には，本研究を進めるにあたり貴重なご指導とご助言を賜りました．心より御礼申し上げます．

本研究を遂行する上で，また本論文を作成するにあたり，橋田研究室の王偉礼氏，野坂陽君（現 富士通インターコネクトテクノロジーズ株式会社），中村陽文君，中村彰宏君ならびに玉木格君には多大なるご協力を頂きました．心より感謝の意を表します．

橋田研究室の加藤誠一氏，大友智恵氏ならびに当研究室の学生の皆様，OB，OG の方々には研究生活を送るにあたり多大なるご支援を頂きました．心より感謝の意を表します．

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費の助成を受けたものです．ここに記して感謝の意を表します．

最後に，博士課程の 3 年間を暖かく見守って頂きました増子加奈子さんとそのご家族の方々，ならびにこれまでの学生生活を精神的，経済的に支えてくださった両親，祖父母，弟に心より感謝いたします．

平成 27 年 1 月 20 日

白須圭一

# 業績リスト

## 学術論文

- (1) **Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Weili Wang and Toshiyuki Hashida, Relationship between microstructure and mechanical properties in acid-treated carbon nanotube/alumina composites, *to be submitted*.
- (2) Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Weili Wang and Toshiyuki Hashida, Microstructure–property relationships in pressureless-sintered carbon nanotube/alumina composites, *Materials Science and Engineering: A*, **617** (2014) 179-186.
- (3) Yo Nozaka, Weili Wang, **Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Inclined slit-based pullout method for determining interfacial strength of multi-walled carbon nanotube–alumina composites, *Carbon*, **78** (2014) 439-445.
- (4) Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue and Toshiyuki Hashida, Fabrication and mechanical evaluation of aligned multi-walled carbon nanotube sheet/alumina laminated ceramic composites, *Proceedings of the 16th European Conference on Composite Materials*, (2014).
- (5) Weili Wang, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Toshiyuki Hashida, Microstructure and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/alumina composites prepared by a novel flocculation method, *Proceedings of the 16th European Conference on Composite Materials*, (2014).
- (6) 山本剛, **白須圭一**, 玉木格, 橋田俊之, カーボンナノチューブの機械的特性, *日本複合材料学会誌*, **40**(6), 255–259 (2014).
- (7) Yoshinobu Shimamura, Kahori Oshima, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii, **Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Ken Goto, Toshio Ogasawara, Kimiyoshi Naito, Takayuki Nakano, Yoku Inoue, Tensile Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Composite Fabricated by Pultrusion of Carbon Nanotube Spun Yarn Preform, *Composites: Part A*, **62** (2014) 32-38.
- (8) Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Yoshunori Sato, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **66** (2014) 219-226.

- (9) 白須圭一, 山本剛, 野坂陽, 大森守, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の破壊特性に及ぼすカーボンナノチューブのアニール処理の影響, *日本機械学会論文集 A 編*, **79** (2013) 706-710.
- (10) 野坂陽, 山本剛, 白須圭一, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, 常圧焼成法により作製したカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性および微視組織評価に関する研究, *日本機械学会論文集 A 編*, **79** (2013) 764-768.
- (11) Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka, Takahumi Nakamura and Toshiyuki Hashida, Development of Pressureless Sintering Method for Carbon Nanotube/Alumina Composites and Their Microstructure-Property Relationships, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **7** (2013) 394-402.
- (12) Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Mamoru Omori and Toshiyuki Hashida, Fabrication and evaluation of carbon nanotube/alumina composites by precursor method, *Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials*, 999 (2012).
- (13) Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, Measurements of carbon nanotube tensile strength and mechanical properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by pressureless sintering, *Proceeding of the 15th European Conference on Composite Materials*, 895 (2012).
- (14) 山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性に及ぼすカーボンナノチューブ表面修飾の影響に関する研究, *日本機械学会論文集 A 編*, **78** (2012) 843-854.
- (15) 白須圭一, 山本剛, 高木敏行, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製と破壊機構の解明に関する研究, *日本機械学会論文集 A 編*, **77** (2011) 1041-1045.
- (16) Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Toshiyuki Hashida, Toshiyuki Takagi, Ji W. Suk, Jinho An, Richard D. Piner and Rodney S. Ruoff, Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, **49** (2011) 3709-3716.
- (17) 白須圭一, 山本剛, 大森守, 相沢養市, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の強度特性に及ぼすカーボンナノチューブ表面修飾の影響と破壊過程に関する研究, *日本機械学会論文集 A 編*, **77** (2011) 774-778.
- (18) 山本剛, 白須圭一, 高木敏行, 橋田俊之, 単繊維引抜き試験によるカーボンナノチューブ

ブ/アルミナ複合材料のクラックブリッジング挙動特性評価, 日本機械学会論文集 A 編, 77, (2011) 779-783.

## 著書

- (1) 山本剛, 白須圭一, 野坂陽, Weili Wang, 橋田俊之, カーボンナノチューブ・グラフェン分散技術の工業化と機能展開 –溶 液・ポリマー・金属・セラミックスへの分散–第 2 章 第 5 節 CNT/セラミックス複合材料の研究・開発動向, S&T 出版株式会社, pp.60-67 (2014).
- (2) 山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 橋田俊之, 高分子における劣化・破壊現象の写 真・データ事例集～原因特定と対策のために～, 第 15 章, 第 8 節, "カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の破面構造観察", 技術情報協会 (2014).
- (3) 山本剛, 白須圭一, 橋田俊之, カーボンナノチューブを利用したセラミックス基複合材料の製造方法, 【エレクトロニクス用途における】コンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御, 技術情報協会, pp.658-663 (2013).

## 国際会議発表

- (1) ○Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Weili Wang and Toshiyuki Hashida, Microstructure and Mechanical Properties of Acid-Treated Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composites, ELyT Workshop 2015 in Matsushima, Matsushima, Japan, February 2015. (ポスター発表)
- (2) ○Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, FABRICATION AND MECHANICAL EVALUATION OF ALIGNED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE SHEET/ALUMINA LAMINATED CERAMIC COMPOSITES, 16th European Conference on Composite Materials, Seville, Spain, June 2014. (口頭発表)
- (3) ○Weili Wang, Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka, Toshiyuki Hashida, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE/ALUMINA COMPOSITES PREPARED BY A NOVEL FLOCCULATION METHOD, 16th European Conference on Composite Materials, Seville, Spain, June 2014. (口頭発表)

- (4) ○Takafumi Nakamura, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka and Toshiyuki Hashida, Evaluation of tribological properties of multi-walled carbon nanotube/alumina composites prepared by pressureless sintering, International Workshop on Security Science and Engineering of Advanced Energy Systems, Lyon, France, February 2014. (口頭発表)
- (5) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Preparation of Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites and Examination of Mechanical Properties, The 14th Japan-Korea students' symposium, Sendai, Japan, November 2013. (口頭発表)
- (6) ○Yo Nozaka, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Weili Wang and Toshiyuki Hashida, Experimental Evaluation of Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Alumina Composites Using Nanoscale Tensile Testing Method and Comparison with Model Prediction, The 14th Japan-Korea students' symposium, Sendai, Japan, November 2013. (口頭発表)
- (7) ○Takafumi Nakamura, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka and Toshiyuki Hashida, Tribological Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Pressureless Sintering, The 14th Japan-Korea students' symposium, Sendai, Japan, November 2013. (口頭発表)
- (8) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Mamoru Omori and Toshiyuki Hashida, Preparation and Mechanical Properties of Alumina Composites Reinforced with Thermally Annealed Carbon Nanotubes, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, September 2013. (ポスター発表)
- (9) ○Yo Nozaka, Weili Wang, **Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Development of Pressureless Sintering Method for Carbon Nanotube/Alumina Composites and Evaluation of Their Microstructures and Mechanical Properties, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, September 2013. (ポスター発表)
- (10) ○Takafumi Nakamura, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka and Toshiyuki Hashida, Tribological Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Pressureless Sintering, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, September 2013. (ポスター発表)
- (11) ○Yo Nozaka, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu** and Toshiyuki Hashida, Effects of processing routes on mechanical properties and microstructures of multi-walled carbon nanotube/alumina

- composites, International Workshop on Energy Materials and Reliability, Beijing, China, February 2013. (口頭発表)
- (12) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Mamoru Omori and Toshiyuki Hashida, Effects of strength properties of carbon nanotube on the mechanical properties and microstructure of carbon nanotube/alumina composites, The 13th Korea-Japan students' symposium, Seoul, Korea, November 2012. (ポスター発表)
- (13) ○Yo Nozaka, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Mamoru Omori and Toshiyuki Hashida, Fabrication and Evaluation of Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Pressureless Sintering, The 13th Korea-Japan students' symposium, Seoul, Korea, November 2012. (口頭発表)
- (14) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Mamoru Omori and Toshiyuki Hashida, FABRICATION AND EVALUATION OF CARBON NANOTUBE/ALUMINA COMPOSITES BY PRECURSOR METHOD, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, June 2012. (ポスター発表)
- (15) ○Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, MEASUREMENTS OF CARBON NANOTUBE TENSILE STRENGTH AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE/ALUMINA COMPOSITES PREPARED BY PRESSURELESS SINTERING, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, June 2012. (口頭発表)
- (16) ○Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Hashida, Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes treated at different annealing temperatures, International Nanofiber Symposium/N3M – Nanofibers for the 3rd millennium 2012 (Nanofibers 2012), Poster No. 12, Tokyo, Japan, June 2012. (ポスター発表)
- (17) ○Mamoru Omori, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu** and Toshiyuki Hashida, Advanced Carbon Nanotube-Alumina Composite for Applications, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibition, San Francisco, USA, April 2012. (口頭発表)
- (18) ○Mamoru Omori, Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu** and Toshiyuki Hashida, Fabrication of carbon nanotube-alumina composite and coating with graphite film, CIMTEC 2012 12th International Ceramics Congress, Montecatini Terme, Italy, June 2012. (口頭発表)
- (19) ○M. Omori, G. Yamamoto, **K. Shirasu** and T. Hashida, Fabrication and Properties of Nano

Carbon Material-Alumina Composite, PM2012 Yokohama, Yokohama, Japan, October 2012. (口頭発表)

- (20) ○Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Yo Nozaka, Mamoru Omori, Namie Suzuki, Toshiyuki Hashida, Fabrication of carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites and their applications, The 1st Tohoku Univ. – Chosun Univ. – Chonbuk National Univ. – Mini Workshop, International Workshop on Energy and Reliability 2012, Baekje-daero, Korea, February 2012. (口頭発表)
- (21) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, You Nozaka, Mamoru Omori, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, Investigation of Fracture Mechanism in Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite and Its Relation with Nanostructure, Eighth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, November 2011. (口頭発表)
- (22) ○Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of carbon nanotube/alumina composites in dry and humid conditions, 22nd European Conference on Diamond (Diamond 2011), Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 2011. (ポスター発表)
- (23) ○**Keiichi Shirasu**, Go Yamamoto, Mamoru Omori, Yoichi Aizawa and Toshiyuki Hashida, Effects of Acid Treatment of Carbon Nanotube on the Mechanical Properties and Fracture Process of Carbon Nanotube/Alumina Composites, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Cambridge, UK, July 2011. (ポスター発表)
- (24) ○Go Yamamoto, **Keiichi Shirasu**, Toshiyuki Takagi and Toshiyuki Hashida, Effects of Carbon Nanotube Strength on Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Pressureless Sintering, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Cambridge, UK, July 2011. (ポスター発表)
- (25) ○**Keiichi Shirasu**, Effect of Surface Modification of Carbon Nanotube on the Strength Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites, The 11th Japan-Korea students' symposium, Seoul, Korea, November 2010. (口頭発表)

## 国内会議発表

- (1) ○中村陽文, 王偉礼, **白須圭一**, 山本剛, 橋田俊之, フロキュレーション法によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製と摩擦・摩耗特性評価に関する研究, 日本機械



- 学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 福島, 2014 年 7 月. (口頭発表)
- (2) ○中村彰宏, 白須圭一, 山本剛, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 配向 MWCNT/エポキシ複合材料の作製とその機械的特性評価に関する研究, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 福島, 2014 年 7 月. (口頭発表)
- (3) ○野坂陽, Weili Wang, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, ナノ領域特性評価に基づくカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の破壊機構解明に関する研究, 日本機械学会東北支部第 49 期総会・講演会, 仙台, 2014 年 3 月. (口頭発表)
- (4) ○山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 橋田俊之, カーボンナノチューブを用いたセラミックス基複合材料の開発と応用展開, 第 1 回カーボンナノチューブコンポジットワークショップ, 熱海, 2013 年 8 月. (招待講演)
- (5) ○山本剛, 白須圭一, 大森守, 小野崇人, 高木敏行, ○橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製とその機械・電気的特性評価, 平成 25 年度 第 1 回カーボンナノ材料研究会, 大阪, 2013 年 6 月. (招待講演)
- (6) ○白須圭一, 山本剛, 大森守, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/セラミックス複合材料の高機能化を目的とした電気伝導特性向上に関する研究, 平成 25 年度資源・素材学会東北支部春季大会, 仙台, 2013 年 6 月. (ポスター発表)
- (7) ○野坂陽, 山本剛, 白須圭一, 高木敏行, 橋田俊之, ナノ直接引張試験によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料のナノ破壊特性評価, 平成 25 年度資源・素材学会東北支部春季大会, 仙台, 2013 年 6 月. (ポスター発表)
- (8) ○中村陽文, 山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 橋田俊之, 摺動部材への展開を目的としたカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製と摩擦・摩耗特性評価に関する研究, 平成 25 年度資源・素材学会東北支部春季大会, 仙台, 2013 年 6 月. (ポスター発表)
- (9) ○中村陽文, 山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 大森守, 橋田俊之, 常圧焼成法によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製とその工学的応用のための基礎的研究, 日本機械学会東北学生会 第 44 回学生員卒業研究発表講演会, 一関, 2013 年 3 月. (口頭発表)
- (10) ○白須圭一, 山本剛, 野坂陽, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の破壊特性に及ぼすカーボンナノチューブ単味特性と分散性の影響, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 愛媛, 2012 年 9 月. (口頭発表)
- (11) ○野坂陽, 山本剛, 白須圭一, 大森守, 大森守, 橋田俊之, 常圧焼成法により作製したカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性および微細組織評価に関する研究,

- 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス，愛媛，2012 年 9 月．（口頭発表）
- (12) 山本剛，白須圭一，野坂陽，大森守，高木敏行，○橋田俊之，CNT コンポジットの開発，日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス，松山，2012 年 9 月．（招待講演）
- (13) ○山本剛，白須圭一，野坂陽，高木敏行，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の無加圧焼結による作製とカーボンナノチューブ単味における破壊特性の複合材料機械的特性に及ぼす影響評価に関する研究，日本機械学会 2012 年度年次大会，金沢，2012 年 9 月．（口頭発表）
- (14) ○山本剛，白須圭一，野坂陽，高木敏行，橋田俊之，異なるナノ組織を有するカーボンナノチューブの破壊特性評価とカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性に及ぼす影響評価に関する研究，M&M 若手シンポジウム 2012 Hakodate，函館，2012 年 8 月．（口頭発表）
- (15) ○大森守，山本剛，白須圭一，橋田俊之，カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の製造と生体材料への応用，ナノバイオメディカル学会大会，つくば，2012 年 7 月．（口頭発表）
- (16) ○大森守，山本剛，白須圭一，橋田俊之，カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の製造と応用，第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム，仙台，2012 年 9 月．（口頭発表）
- (17) ○野坂陽，山本剛，白須圭一，大森守，橋田俊之，平成 24 年度資源・素材学会東北支部春季大会，仙台，2012 年 6 月．（ポスター発表）
- (18) ○白須圭一，山本剛，野坂陽，大森守，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料作製法の開発と機械的特性評価に関する研究，日本機械学会東北支部 第 47 期総会・講演会，仙台，2012 年 3 月．（口頭発表）
- (19) ○山本剛，白須圭一，野坂陽，高木敏行，橋田俊之，無加圧焼結法により作製したカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性評価に関する研究，日本機械学会東北支部第 47 期総会・講演会，仙台，2012 年 3 月．（口頭発表）
- (20) ○野坂陽，白須圭一，山本剛，大森守，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料作製のための常圧焼成法の開発と機械的特性評価に関する研究，日本機械学会東北学生会第 42 回学生員卒業研究発表講演会，福島，2012 年 3 月．（口頭発表）
- (21) ○白須圭一，山本剛，野坂陽，大森守，高木敏行，橋田俊之，ナノ特性評価に基づくカーボンナノチューブ/セラミックス複合材料開発のための設計指針構築，資源・素材学会東

北支部春季大会，仙台，2011 年 6 月．（ポスター発表）

- (22) ○白須圭一，山本剛，大森守，相沢養市，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の破壊プロセス観察と機械的特性向上に関する研究，日本機械学会東北支部 第 46 期総会・講演会，仙台，2011 年 3 月．（口頭発表）
- (23) ○白須圭一，山本剛，高木敏行，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製と破壊機構の解明に関する研究，日本機械学会 機械材料・材料加工部門主催 第 18 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2010)，東京，2010 年 11 月．（口頭発表）
- (24) ○白須圭一，山本剛，大森守，相沢養市，橋田俊之，カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の強度特性に及ぼすカーボンナノチューブ表面修飾の影響と破壊過程に関する研究，日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス，長岡，2010 年 10 月．（口頭発表）
- (25) ○山本剛，白須圭一，高木敏行，橋田俊之，単繊維引抜き試験によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料のクラックブリッジング挙動特性評価，日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス，長岡，2010 年 10 月．（口頭発表）
- (26) ○白須圭一，山本剛，大森守，相沢養市，橋田俊之，カーボンナノチューブ複合材料の多面的展開のための特性向上に関する研究，資源・素材学会東北支部春季大会，仙台，2010 年 6 月．（ポスター発表）
- (27) ○白須圭一，山本剛，大森守，橋田俊之，表面修飾によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性向上に関する研究，日本機械学会東北学生会 第 41 回学生員卒業研究発表講演会，秋田，2010 年 3 月．（口頭発表）

## 受賞等

- (1) 資源・素材学会東北支部春季大会ポスター賞（金賞），2013 年 6 月．
- (2) 資源・素材学会東北支部春季大会ポスター賞（銅賞），2010 年 6 月．